



A MAGYAR KIRÁLYI FÖLDTANI INTÉZET

ÉVKÖNYVE

XXXV. KÖTET, 4. FÜZET

MAGYAR FÖLDIGÁZOK
HÉLIUMTARTALMA

ÍRTÁK

SZELÉNYI TIBOR ÉS CSAJÁGHY GÁBOR

A MAGYAR KIRÁLYI FÖLDMÍVELÉSÜGYI MINISZTERIUM FENNHATÓSÁGA ALATT ÁLLÓ
M. KIR. FÖLDTANI INTÉZET KIADÁSA

MITTEILUNGEN

AUS DEM JAHRBUCH DER KGL. UNGAR. GEOLOG. ANSTALT
BAND XXXV., HEFT 4.

ZUR GEOCHEMIE DES HELIUMS

VON

TIBOR SZELÉNYI

HERAUSGEGEBEN VON DER DEM KGL. UNG. ACKERBAUMINISTERIUM UNTERSTEHENDEN
KÖNIGLICH UNGARISCHEN GEOLOGISCHEN ANSTALT

BUDAPEST, 1941.

ATTILA-NYOMDA RT. BUDAPEST, II., SZÁSZ KÁROLY-UTCA 3—5.

A közlemény tartalmáért és fogalmazásáért a szerző felelős.

*

Für Inhalt und Form der Mitteilung ist der Autor verantwortlich.

Zur Geochemie des Heliums.

von: *Tibor Szelényi.*

Die Geochemie ist die Verbindung zweier Wissenschaften, die in ihren Methoden und Beobachtungsweisen erheblich voneinander abweichen. Die Synthese dieser beiden Forschungsrichtungen hat den Zweck, die Probleme des Geologen durch den Chemiker beantworten zu lassen. Die experimentellen Ergebnisse der chemischen Forschung können so dem Geologen behilflich sein. Andererseits gelangt auf diese Weise die Chemie zur Kenntnis solcher Prozesse, welche sich vor vielen Jahrhundertmillionen in der Erdrinde abspielten. Diese wären ohne die Beihilfe der geologischen Wissenschaft für die chemische Forschung unerreichbar geblieben.

Die Geochemie des Heliums — und die der Edelgase im Allgemeinen — muss von der Geochemie der anderen Elemente unterschieden werden, indem hier chemische Wirkungen geologisch nur an zweiter Stelle in Betracht kommen. Da das Helium keine chemischen Bindungen eingeht, hat die Chemie bei der Erklärung seiner Vorkommnisse nur den Zusammenhang zwischen ihm und seinen typischen Begleitstoffen zu erforschen. Diese Aussage erhellt z. B. aus der indirekten Rolle der Oxydation bei der Heliumbildung. Der Sauerstoff, ohne irgendwelchen chemischen Zusammenhang mit dem He zu haben, kann auf die Gesteine auflockernd wirken und dadurch zur Befreiung und vielleicht auch Aufspeicherung des Heliums Anlass geben. Bei der geologischen Erforschung des Heliums sind die physikochemischen Prozesse der Adsorption und Lösung von weit grösserer Bedeutung, als rein chemische Veränderungen. In der Geochemie des Heliums, spielt die Radioaktivität eine hervorragende Rolle, deren

tiefgreifende Wirkungen sowohl bei den grössten Heliumlagerstätten Nordamerikas, als auch bei den Gasblasen der Mineralwässer und bei den Einschlüssen der Steinsalzkristalle zu beobachten sind.

Von der Geochemie des Heliums lässt sich feststellen, dass sie noch in ihrem Anfangsstadium steht und noch viele Schwierigkeiten bis zu ihrer völligen Klärung überwinden muss.

I.

Das Helium ist ein sogenanntes *atmosphyles* Element, welches im Wasser nur wenig löslich ist und sich in den festen Phasen infolge der Adsorption nur in verschwindend kleiner Masse anhäuft. Ein Liter Wasser löst bei Zimmertemperatur 14 cm^3 Heliumgas auf; die Löslichkeit ist also geringer als die der anderen Edelgase. Der Heliumgehalt der Luft beträgt 5.3×10^{-4} Volumprozent.⁽²⁴⁾ Während der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt der Luft sich nur in Hundertstelprozenten mit dem geographischen Orte, der Höhe über dem Meeresspiegel und der Wetterlage verändert, weist der Heliumgehalt in der Nähe der Erdoberfläche Schwankungen bis zu 6% auf. In der Stratosphäre beobachtet man eine Zunahme von 8% des oben angegebenen Wertes.⁽²⁵⁾ Die Erklärung dafür sind einerseits die mit ungleicher Intensität sich abspielenden radioaktiven Zerfallsprozesse, welche fortwährend Helium in die Luft bringen, anderseits die sehr geringe Dichte des Heliumgases.

Nachdem sich unsere Erde gebildet und die gravitationelle Differenzierung der Erdschichten — welche nach Meinung der Astronomen und Radiologen sich vor cca. zweitausend Millionen Jahren vollzog — stattgefunden hatte, gelangte fast alles Helium in die Atmosphäre.

Das Mengenverhältnis der Elemente auf unserem Erdball veränderte sich seit geologischen Zeiten nur bei den radioaktiven Elementen und deren Zerfallsprodukten, zu welchen auch das Heliumgas gehört. Dass die radioaktiven Zerfallsprozesse sich auch in der geologischen Vergangenheit mit der gleichen Geschwindigkeit abgespielt haben wie sie heute bei unseren Laboratoriumsversuchen von statten gehen, wird durch die kleinen kreisrunden pleochroitischen Höfe der Fluorit-, Zirkon-, etc. Kristalle bewiesen. Diese Höfe sind radioaktiven Ursprungs und ein jeder Kreis zeigt die Reichweite der Strahlen eines in der Kreismitte zerfallenden Elementes an. Die Reich-

weite hängt nach dem Geiger-Nuttal'schen Gesetz von der Zerfallsgeschwindigkeit ab. Aus den scharfen Grenzlinien der pleochroitischen Höfe folgern wir, dass der Zerfall auch in geologischen Zeiten mit unveränderter Geschwindigkeit vor sich ging. Nach den Untersuchungen von Joly und Rutherford hat die Bildung der pleochroitischen Höfe in manchen Kristallen mehrere Jahrhundertmillionen in Anspruch genommen.

Wo auf unserer Erde radioaktive Elemente auftreten, dort bildet sich auch Helium, weshalb die Geochemie des Heliums mit den geologischen Problemen der Radioaktivität eng verbunden ist. Radioaktive Elemente kommen nach der Theorie V. M. Goldschmidts in der äussersten Zone der Erdrinde in grösster Menge vor. Die verschiedenen Schmelzen der Silikatkruste können wegen ihres grossen Ionenhalbmessers weder Uran noch Thorium isomorph aufnehmen. Deshalb werden diese — ähnlich vielen anderen seltenen Elementen — im Magmenrest angereichert und kristallisieren hier beim Erstarren der Schmelze zuletzt aus. U und Th sind in Eruptivgesteinen — besonders in saueren — in feiner Verteilung überall zu finden. Das aus den Gesteinen frei werdende He gelangt langsam in die Luft und bezeugt da durch seine Gegenwart die in der Tiefe sich abspielenden Atomzerfallsprozesse. Zur Erforschung des „Heliumatems“ der Kontinente und Ozeane arbeiteten Prof. Paneth und seine Mitarbeiter sehr empfindliche analytische Methoden aus. Mit Hilfe dieser Methoden lässt sich der He-Gehalt von 1 cm³ Luft mit 1% Genauigkeit bestimmen.

Die Zusammensetzung der Atmosphäre als konstant angenommen, ergibt sich für den gesamten Heliumgehalt derselben 2×10^{13} m³ d. h. 3.6×10^{12} g. ⁽²⁸⁾

Diese Zahl ist — nach Meinung einzelner Forscher — mit Hinsicht auf die grossen von der Erdoberfläche in die Atmosphäre strömenden Heliummengen, als zu niedrig zu betrachten. Nach diesen Forschern sei es möglich, dass H₂ und He aus der Stratosphäre in den Weltenraum gelangt, ebenso, wie sich die Astronomen dies beim Mercur und Mond vorstellen, die durch ihre Anziehungskraft nicht im Stande waren den thermischen Bewegungen der Luftmoleküle entgegenzuwirken und so ihre ganze Atmosphäre eingebüsst haben. Nach den gaskinetischen Berechnungen von J. Jeans wären 300 C Grad schon zur Abwanderung der H₂ Moleküle ausreichend, während bei derselben Temperatur der Verlust an Heliumgas noch unmessbar klein wäre. ⁽¹⁸⁾

Der wesentliche Punkt der ganzen Frage ist unserer Meinung nach

der, dass seit der Entstehung der Erde sich mehr Helium aus radioaktiven Zerfallsprozessen auf derselben gebildet haben konnte als gegenwärtig in der Atmosphäre aufzufinden ist. Genaue Daten stehen noch aus, so dass man mit der Beantwortung dieser Frage wenigstens so lange warten muss, bis man die in den reichsten amerikanischen Lagerstätten aufgespeicherten He-Mengen mit genügender Genauigkeit quantitativ angeben kann.

23 der heute bekannten radioaktiven Elemente zerfallen unter Bildung von α -Strahlen, erzeugen also He. Aus 1 g U, welches im Gleichgewichte mit seinen Zerfallsprodukten steht, bildet sich jährlich $11.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^3$ He, aus der gleichen Menge des Thoriums: 2.34×10^{-8} und aus der gleichen Radiummenge: 0.165 cm^3 . Auf die Frage, warum die radioaktiven Atomarten bei ihrem Zerfall immer Heliumatome und nicht andere, vielleicht einfachere Atomarten abspalten, gaben die Forschungen der letzten Jahre Antwort. Der Kern „A“ wird früher oder später dann zerfallen, wenn zwei Kerne: „B“ und „C“ existieren, aus welchen man „A“ aufbauen kann. Das genaue Gewicht von „B“ + „C“ muss stets etwas grösser sein, als dasjenige von „A“. Der kleine Massenüberschuss zwischen den Ausgangs- und Endprodukten wird beim Zerfall als kinetische Energie frei, d. h. die sich bildenden Kerne fliegen auseinander. Die beiden explodierenden Kerne müssen den „Potenzialwall“ überwinden, der den ursprünglichen Kern zusammengehalten hatte. Die Höhe dieses „Potenzialwalles“ ist im wesentlichen durch die Coulombsche Kraft gegeben welche zwischen den beiden Kernen „B“ und „C“ wirkt, ist also dem Produkt der beiden Kernladungen: $Z_1 \times Z_2$ proportional. Bei der Zerspaltung ändert sich die Summe der Kernladungen nicht, also bleibt $Z_1 + Z_2 = Z$ 2 Const = der Ladung des ursprünglichen Kernes. Der Wert des Produktes $Z_1 \times Z_2$ und mit ihm der Wert des Potenzialwalles ist desto kleiner, je kleiner einer der beiden Faktoren ist. Damit für den Zerfall des Kernes eine gewisse Wahrscheinlichkeit bestehe, ist es erforderlich, dass eins von den beiden entstehenden Spaltungsprodukten eine Kernladung von 1, oder 2, oder höchstens 3 Einheiten besitze. Mehr als 3 Einheiten kann diese jedoch keinesfalls betragen. Dieser Umstand erklärt, warum nicht auch mittelgrosse Kerne, sondern immer ein grosser und ein kleiner Kern nebeneinander bei den natürlichen Atomzerfallsprozessen entstehen. (Bei der künstlichen Atomzertrümmerung des Urans weichen die Verhältnisse von den oben beschriebenen ab.)

Aus obigen Überlegungen folgernd ist auch der Umstand zu er-

klären, warum bei diesen Zerfallsprozessen eben der Heliumkern aus der Reihe der kleinen Kerne gebildet wird. Die freie Energie wird nämlich dann am grössten, wenn die Masse des herausgeschleuderten Teilchens an der Einheit des Atomgewichtes gemessen minimal, also die Packungsenergie des Teilchens maximal wird. Das He nimmt von diesem Gesichtspunkt — wie aus folgender Tabelle ersichtlich — eine Sonderstellung ein.

Packungsenergie der leichtesten Kerne gegenüber dem Proton und Neutron.⁽³²⁾

K e r n	Masse	Packungs- energie in tausendstel Massenein- heiten	Packungs- energie pro Masseneinheit (in tausendstel Massenein- heiten)
H ¹ (Proton)	1.0082	—	—
n ¹ (Neutron)	1.0088	—	—
H ² (Hydrogenkern mit dem Atomgewicht 2: Deuteron)	2.0145	2.4	1.2
H ³ (H-Kern mit Atomgewicht 3) . . .	3.0167	8.9	3.0
He ³ (He-Kern mit Atomgewicht 3) . .	3.0173	7.8	2.6
He ⁴ (He-Kern mit Atomgewicht 4) . .	4.0038	30.0	7.5
Li ⁶ (Li-Kern mit Atomgewicht 6) . .	6.0168	33.9	5.6
Li ⁷ (Li-Kern mit Atomgewicht 7) . .	7.0176	42.7	6.1

Wie ersichtlich, ist die Packungsenergie des He-Kernes mit dem Atomgewicht 4 am grössten. Das bedeutet, dass bei der Bildung des He-Kernes besonders viel kinetische Energie frei wird. Zwar ist die auf die Masseneinheit bezogene Packungsenergie der Kohle (Atomgewicht 12) noch grösser (8.1), aber bei dem radioaktiven Zerfall kann sich deshalb kein Kohlenstoffatom bilden, weil die Kernladung des C Atomes 6 Einheiten beträgt und der „Potenzialwall“ diesem stark geladenen Atomkerne gegenüber das dreifache wie gegenüber dem He-Kerne beträgt. Nach den bisherigen Erfahrungen kann kein Kern einen so hohen „Potenzialwall“ überwinden. Das oben Angeführte zusammenfassend: *Die mit kleiner Masse gepaarte grosse Packungs-*

energie macht die He-Atomkerne so widerstandsfähig, dass bei Atomzerfallprozessen eben immer diese in der Form von α -Strahlen gebildet werden.

II.

Es scheint beinahe unmöglich den Ursprung des He-Gehaltes der Erdschichten anders als von radioaktiven Zerfallsprozessen herührend abzuleiten. Nur die Auffassung des argentinischen Chemikers *H. Damjanovich* steht dieser Erklärung entgegen. Er folgert aus den mit verschiedenen Elementen (Pt, Pe, Pd, U) gebildeten Komplexen des Heliums, dass der He-Gehalt der Mineralien und Erdgase nicht radioaktiven Ursprunges sein kann.^(11.)

Diese Folgerung — die wir nur aus dem Referat kennen — wird vorläufig durch keine anderen Beobachtungen unterstützt. *Damjanovich* sagt übrigens nichts über andere Bildungsmöglichkeiten der He-Lagerstätten aus. Die Wissenschaft kennt aber ausser der Radioaktivität heutzutage keine andere Entstehungsmöglichkeit für dieselben. Diese allgemeine und von allen Forschern angenommene Auffassung wird auch durch quantitative Berechnungen unterstützt. Diese zeigen den Zusammenhang zwischen der Menge des angesammelten He-Gases und der Radioaktivität der Schichten.

Den radioaktiven Ursprung des Heliums angenommen, fragt es sich, ob die Radioaktivität der *bekannten* Elemente zur Bildung der Lagerstätten ausreicht. Nach *A. Lepape* ist zusätzlich der heute bekannten radioaktiven Einwirkungen noch eine jetzt schon nicht mehr feststellbare Radioaktivität anzunehmen, die nur im Paleozoicum und Mesozoicum vorhanden war und am Ende des Mesozoicums gänzlich verschwand. Die kritische Würdigung der Lepapeschen Hypothese erfolgt bei der Behandlung des He-Gehaltes der Mineralquellen.

Die typischen geologischen Vorkommen des Heliums können — ohne Rücksicht auf die Mengenverhältnisse — folgendermassen gruppiert werden:

1. Gase der Kohlenwasserstofflagerstätten,
2. Kohlengrubengase (schlagende Wetter),
3. Gase der Mineralquellen,
4. Vulkanische Gase,
5. He-Gehalt der Steinsalz- und Beryllkristalle.

Die Entstehung jeder Gruppe bedeutet vom geologischen Stand-

punkte aus ein gesondertes geologisches Problem. Wenn auch bei der Bildung der He-Lagerstätten gewisse allgemeine Theorien gelten, welche bei jeder der obigen Gruppen in Betracht zu ziehen sind, so fallen doch unserer Meinung nach die einzelnen Gruppen einer verschiedenen geologischen Beurteilung anheim.

Der He-Gehalt der Gase der nordamerikanischen Lagerstätten lässt sich z. B. vom geologischen Gesichtspunkte aus nicht mit dem der französischen Mineralquellen vergleichen. (Entgegen den Ansichten von A. Lepape.) Wir müssen bei allen Typen des geologischen Vorkommens als grundlegenden Faktor die Radioaktivität annehmen. Doch das Ausmass der Radioaktivität, sowohl der Dauer der Intensität nach, so wie die Aufspeicherung, Diffusion und das event. Entweichen des gebildeten Heliums auf die Erdoberfläche ist bei den verschiedenen Gruppen sehr verschieden. Das Problem der He-Bildung konnte nur bei den Kohlenwasserstoffen und vulkanischen Gasen einigermaßen befriedigend gelöst werden. Bei den anderen Typen des Vorkommens sind nur Vermutungen da, welche aber bisher nicht durch exakte Beweise bekräftigt werden konnten.

1. Gase der Kohlenwasserstoff-Lagerstätten.

Die bezeichnendsten Vorkommen dieser Gruppe wurden in Tabelle I. zusammengestellt. Wegen Einzelheiten verweisen wir auf die bezügliche Sammelliteratur. ^(29, 41, 12.)

Über die He-Vorkommen Nordamerikas gibt die beigelegte Kartenskizze in grossen Linien Aufschluss. (Auf dieser Skizze sind die Gebiete mit über 1% He-Gehalt gestrichelt, die unter 1% mit einem Punkt und daneben geschriebenen Zahlenwert bezeichnet.)

Das charakteristische der nordamerikanischen Vorkommen ist ihr einzig dastehender Reichtum und ihre Ausgedehnthheit. Wie aus Tabelle I. ersichtlich, sind auf unserer Erde mehrere He-Vorkommen bekannt, in welchen der Prozentgehalt dieses Gases 1% übersteigt, doch sind diese ausserhalb Nordamerikas nur vereinzelt Lokalerscheinungen mit geringer Gasschüttung, und aus diesen können wir niemals auf eine regionale geologische Ursache folgern, welche den Ursprung des Heliums sozusagen auf einem ganzen Kontinente erklären würde. Auf die Lagerstätten Nordamerikas ist auch des weiteren bezeichnend, dass die mit dem He verbundenen Vorkommen der Kohlenwasserstoffe alle ein ziemlich hohes geologisches Alter auf-

weisen. Sie stammen aus dem *Carbon*. Dieser Umstand ist nach unseren heutigen Kenntnissen auf der ganzen Erde einzig dastehend und ist von Bedeutung für die Erforschung der He-Entstehung.

Die reichsten drei He-Felder sind: Das Gebiet in *Kansas*, welche auch nach *Oklahoma* hinübergreift, sowie das Feld von *Nordtexas* und das Gebiet von *Texas-Panhandle*, welches auch als das grösste Erdgasvorkommen der Erde bekannt ist.

Die Fläche des Letzteren beträgt viele hundert, vielleicht auch tausend km², worüber in der Fachliteratur leider grosse Meinungsverschiedenheiten herrschen. Das Feld liegt über einer mehr oder weniger gegliederten Antiklinale W Ö-licher Richtung. Auf dem Grate des aus Granit und metamorphen Gesteinen bestehenden Grundgebirges sind 5 Erhebungen. Diese werden unmittelbar durch Sedimente (Granit-Wash) bedeckt. Weiter folgen Tonschiefer in der Mächtigkeit von cca 40 m. Auf diesen liegt die „Big-Lime“ Serie aus Kalksteinen, Dolomiten und Tonschiefern. Die Höhe dieser Serie wechselt zwischen 40—300 m. Über diesen folgen die „Cavey Red Shale“ Schichten, sowie andere durch Gipsschichten gestreifte Schichtenfolgen.

Wegen eingehender geologischer Angaben verweisen wir auf die bezügliche geologische Fachliteratur.

Das Gas stammt hauptsächlich aus der „Big Lime“ Serie, doch erzeugen es auch einzelne sandige Teile der „Cavey Red Shale“ Folge. Das meiste He-Gas stammt aus der „Bus-Dome“. Diese wurde von der Hauptantiklinale nach Süden abgetrennt und gelangte zugleich auch in eine grössere Teufe.

Das Hauptvorkommen in Nordtexas war das Petrolia-Feld. Dieses war aber schon im Jahre 1929. erschöpft. Die Felder von Kansas-Oklahoma (Midcontinent-Region), sowie die Felder Kanadas betreffend muss auf Angaben der Tabelle I. und auf die Fachliteratur hingewiesen werden.

Ausserhalb Nordamerikas lässt sich zwar ein He-Gehalt im allgemeinen weder im Petroleum noch im Erdgas nachweisen und dennoch, eben auf Grund der amerikanischen Vorkommen, arbeitete man mehrere Hypothesen zur Erklärung des gemeinsamen Vorkommens der Kohlenwasserstoffe und des Heliums aus. *Vernadsky* behauptet, dass He-reiche Schichten immer in Verbindung mit Erdöl auftreten, (aber umgekehrt nicht an jeder Erdöllagerstätte ist He zu finden. ⁽⁴⁰⁾)

Von den Hypothesen des gemeinsamen Ursprunges der Kohlenwasserstoffe und des Heliums werden wir die Theorien der Professo-

ren *W. Salomon-Calvi und S. C. Lind* (Heidelberg und Minneapolis) und die von *Horst Bandat* besprechen.

Salomon-Calvi nimmt an, dass das He aus dem Erdöl selbst stammt. Seine Theorie fusst auf der Tatsache, dass Organismen befähigt sind, Radium in sich aufzunehmen. In Erdöl, das aus diesen Organismen gebildet wird, bleibt der Radiumgehalt zurück und erzeugt da während seines radioaktiven Zerfalles He. Nach dieser Deutung wären der Bildungsprozess des Erdöls und des Heliums als die in geologischen Zeiten sich abspielenden parallelen Umwandlungen aus derselben Muttersubstanz zu betrachten. Die Theorie hat mehrere kritische Stellen, auf die wir noch eingehender in Verbindung mit quantitativen Rechnungen und der Kritik anderer Forscher zu sprechen kommen werden.

S. C. Lind⁽²⁰⁾ untersuchte die Wirkung der Radioaktivität auf organische Stoffe. Während seiner Untersuchungen kam er auf den Gedanken, dass das Erdöl sich durch Einwirkung von α -Strahlen aus Methan gebildet hatte. Nach seiner Hypothese kondensierte sich das anorganisch gebildete und in den Gesteinen schon gegenwärtige Methan infolge der Radioaktivität der Gesteine zu höheren Homologen. Die Kondensation hervorrufenden α -Partikeln selbst würden dann den He-Gehalt der Kohlenwasserstoffe bilden.

Die Experimente⁽²¹⁾ wiesen zwar unzweifelhaft nach, dass solche Kondensation nicht nur bei gasförmigen, sondern auch bei flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen auftritt, doch kann die Theorie Linds von mehreren Gesichtspunkten aus nicht angenommen werden. Als Hauptargument gegen die Theorie ist in erster Reihe der aller Wahrscheinlichkeit nach organische Ursprung des Erdöls anzuführen. Die nach Fundorten wechselnde Zusammensetzung des Petroleums lässt sich mit einem solchen Ursprung einwandfrei erklären. Zweitens müsste laut der Theorie Prof. Linds jedes Erdöl einen He-Gehalt aufweisen, was überhaupt nicht der Fall ist. Drittens kann noch angeführt werden, dass bei Kondensationsprozessen die durch die Wirkung der α -Strahlen zustandekommen, immer auch Wasserstoff auftritt, welcher aber in Erdölgasen nicht zu finden ist. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeiten nahm Lind an, dass der Wasserstoff zwar bei der Kondensation sich primär gebildet hat, doch wurde dieser später durch nicht näher bekannte — vielleicht katalytische — Prozesse wieder an die Kohlenwasserstoffe gebunden.

Infolge der erwähnten Schwierigkeiten können wir die Theorie Prof. Linds nicht annehmen. Sein Verdienst ist, dass er durch seinen

Gedankengang die Aufmerksamkeit in gesteigertem Masse auf die chemischen Wirkungen der Radioaktivität gelenkt hat, aber für die He-Vorkommen konnte er keine annehmbare Erklärung geben. Sicher ist, dass Linds Gedanke auf einem anderen Forschungsgebiete — in einem noch unbearbeiteten Kapitel der Erdölchemie — gute Dienste leisten wird. Die feinverteilten radioaktiven Substanzen verursachten nämlich gewiss Kondensationsprozesse im Erdölgehalt der Schichten.

Nach der Hypothese von *Horst Bandat*⁽²⁾ bildete sich das He aus Tiefseeablagerungen. Die roten Tiefseesedimente und der Radiolarienschlamm enthalten viel Radium, es ist also hier die Möglichkeit zur Bildung beträchtlicher He-Mengen gegeben. *Joly* fand im Radiolarienschlamm 3.67×10^{-11} Ra/g *Evans Kip* und *Moberg* haben in den viel organische Stoffe enthaltenden tonigen Tiefseesedimenten $0.2 - 1.3 \times 10^{-12}$ Ra/g nachgewiesen. Nach dieser Theorie würde das aus den Sedimenten freiwerdende He-Gas durch das Petroleum während seiner Migration ausgewaschen und in letzterem angereichert. Auf diese „sweeping-action“ der Petroleumgase weist auch Lind hin. Es stehen zur Zeit keine exakten Beweise zur Bekräftigung der Theorie *Horst Bandat's* zur Verfügung. Doch muss bemerkt werden, dass zur Hervorbringung des He-Gehaltes der hohe Radium-Gehalt des Gestens *an sich* noch nicht ausreicht, es müssen auch die Grundsubstanzen langer Lebensdauer der radioaktiven Umwandlungsreihe: U und Th zugegen sein. Diesbezüglich sind die amerikanischen Forscher — deren neueste Untersuchungen noch weiter unten besprochen werden — auf die Folgerung gekommen, dass die Tiefsee-Sedimente nur radioaktive Elemente kurzer Lebensdauer enthalten, während aus ihnen U und Th gänzlich fehlt.

Die Theorien *Salomon-Calvis*, *Linds* und *Horst Bandat's* beziehen sich nur auf den He-Gehalt der Kohlenwasserstoff-Lagerstätten und lassen die anderen Typen gänzlich ausser Acht, obwohl diese infolge ihrer prinzipiellen Bedeutung nicht zu vernachlässigen sind. Wenn auch in anderen Typen der Vorkommen die Menge des Heliums viel geringer ist, können Letztere doch als wohldefinierte Typen angesehen werden. Z. B. nehmen obige Theorien keine Kenntnis von den beträchtlichen Mengen des He-Gases, welche im schlagenden Wetter oder in vulkanischen Dämpfen aufzufinden sind. Diese Vorkommen können keineswegs im Zusammenhange mit der Bildung des Erdöls erklärt werden. Bevor wir zur die Besprechung der in der Einleitung erwähnten weiteren Typen des He-Vorkommens schreiten,

versuchen wir eine quantitative Rechnung zur Nachprüfung der Theorie Salomon-Calvis durchzuführen. Diese erweist auf Grund neuerer Angaben dass seine Hypothese unhaltbar ist.

*Quantitative Rechnungen zu der Hypothese
von Salomon-Calvi.*

Wir wollen mit numerischen Daten beweisen, dass die Radioaktivität der erdölerzeugenden Organismen überhaupt nicht zur Bildung der mit den aus ihnen stammenden Erdöllagerstätten verbundenen He-Vorkommen ausreicht. Zu dieser Rechnung sind drei Angaben und drei Hypothesen erforderlich. Die Angaben sind:

1. Gesamt-He-Gehalt einer bestimmten und wohldefinierten He-Lagerstätte,
2. das möglichst genaue Alter in Jahren derselben He-Lagerstätte,
3. die Radioaktivität der erdölbildenden Organismen.

1. Es liegen naturgemäss mehrere quantitative Schätzungen über den He-Gehalt der nordamerikanischen Lagerstätten vor. Da zu solchen geologischen Schätzungen meist nicht genügend Angaben zur Verfügung stehen, ist es einzusehen, dass die Schätzungen der He-Lagerstätten voneinander stark abweichende Resultate liefern, weshalb wir diese Schätzungen als Grundlage unserer Rechnungen nicht benützen können. Das gesamte He der Petrolia-Lagerstätte wurde durch E. W. Shaw als $4 \times 10^7 \text{ m}^3$ angegeben.⁽³⁴⁾ Nach Seibel und Kennedy⁽³⁵⁾ kann der He-Gehalt dieser Lagerstätte auf $4 \times 10^{10} \text{ m}^3$ geschätzt werden. Von den russischen Forschern nimmt W. Chlopin⁽⁸⁾ für seine Rechnungen — die der unsrigen ähnlich sind — den Wert $4.5 \times 10^7 \text{ m}^3$ als Grundlage, doch benützt er für die Ausdehnung der Lagerstätte eine ganz andere Zahl als Shaw. Chlopin nimmt für die Lagerstätte die Ausdehnung von 223 km^2 an, während Shaw nur mit dem Werte von 38.8 km^2 rechnet. Obwohl das Endergebnis, nämlich die gesamte He-Menge der Lagerstätte, dasselbe ist, ist es für die Bewertung der Rechnungen nicht ohne Belang, auf ein wie grosses Gebiet sich diese bezieht. Bei der Schätzung des Gasgehaltes einer Lagerstätte tritt die Angabe der Ausdehnung der gas-speichernden Schichten als einer der Faktoren auf, welcher noch mit der Mächtigkeit der Schichten, der Porosität des Gesteines und dem Drucke multipliziert werden muss.

Wenn also ein Hauptfaktor bei zwei Rechnungen so erheblich

abweicht, kann keines der Resultate als richtig angenommen und als Grundlage weiterer Überlegungen verwertet werden. Die Daten für das Texas-Panhandle Gebiet weichen auch sehr erheblich voneinander ab. *V. Cotner* und *E. Crum*⁽¹⁰⁾ geben für die Ausdehnung der Lagerstätte den Wert 5.260 km² an, *R. Wager*⁽⁴¹⁾ nimmt 800 km², *Seibel* und *Kennedy*⁽³⁵⁾ 200 km² an. Sehr wahrscheinlich beziehen sich diese Daten nicht auf dieselben Felder, sondern auf solche, deren He-Gehalt prozentuell etwas abweichend ist. Doch die Abgrenzung dieser Gebiete voneinander ist so unbestimmt, dass wir obige Zahlenangaben nicht entsprechend in Rechnung ziehen können.

Um uns von solchen vagen Schätzungen ganz unabhängig zu machen, nahmen wir als Grundlage erstens diejenige ganz bestimmte He-Menge an, die man aus einer Lagerstätte bei der technischen He-Gewinnung erhielt; zweitens die Druckabnahme, die an jener Stelle infolge der Gewinnung der gegebenen Gasmenge erfolgte.

Die Regierung der Usa beschlagnahmte den „Bush Dome“ auf der Anlage Cliffside des Feldes Texas-Panhandle zwecks He-Gewinnung. Das Gas dieses Domes enthält 1.8% He. Man eröffnete auf der Anlage noch vier kleinere und grössere Dome, deren Kohlenwasserstoffgase durch Rohrleitungen in weitabliegende Städte (Chicago, Indianapolis etc.) befördert werden. Nach einer Angabe vom Jahre 1934 erhielt man aus dem Gase des „Buss Dome“ während der damals 5 Jahre lang dauernden Produktion 1.57×10^6 m³ He. Inzwischen sank der Druck des Gases von 51 Atm. auf 50. Bei der Ausrechnung des Gasgehaltes im Dome lässt sich das Gesetz der idealen Gase ohne Korrektion anwenden:

$$51 \times 1.57 \times 10^6 = 8.11 \times 10^7 \text{ m}^3 \text{ He.}$$

Auf dem Petrolia-Felde und an anderen Fundorten bewerkstelligte Untersuchungen wiesen nach, dass die prozentuelle Zusammensetzung des Gases in derselben Bohrung während der Ausbeute unverändert blieb. Deswegen kann obige Schätzung des Gesamtgehaltes des Bush Dome an He-Gas als zuverlässig betrachtet werden. Die ausgerechnete Menge bedeutet selbstverständlich eine untere Grenze, da hier nur die He-Menge in Betracht kam, welche tatsächlich gewonnen in Stahlflaschen abgezapft wurde, während die Gewinnung nicht mit 100%-er Ausbeute geschieht.

Die zweite Angabe unserer Rechnungen erhält man, wenn das Alter der im „Pennsylvanian“ (also im Carbon) gebildeten Lager-

stätten mit dem Alter des Minerals Uraninit identisch angenommen wird, welches im Obercarbon der Umgebung von Glastonbury (Conn., USA) aufzufinden ist. Das Alter dieses Minerals wurde auf Grund radioaktiver Messungen auf 335 Millionen Jahre geschätzt.⁽³⁹⁾

Die zu unseren Rechnungen erforderliche *dritte Angabe* wird durch die Radioaktivität jener Organismen geliefert, aus welchen nach unserer Annahme die Kohlenwasserstoffe entstehen konnten. Mit diesbezüglichen Untersuchungen befassten sich die russischen Autoren: *S. Burkser*, *D. K. Brunowski* und *K. G. Kunasewa*,^{(5), (6)} und die Amerikaner: *R. D. Evans*, *A. F. Kip* und *E. G. Moberg*.⁽¹³⁾

Die Übereinstimmung der unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Untersuchungen kann als gut bezeichnet werden. Man hat festgestellt, dass der Ra-Gehalt der Wasserpflanzen, (z. B. der verschiedenen Lemna-Arten), sowie der von Algen, Planktonen und anderen Organismen sich zwischen den Werten 10^{-14} — 5×10^{-14} g/g bewegt. Diese Organismen speichern das Ra des Wassers (dessen Gehalt im allgemeinen nur 10^{-16} g pro cm^3 gefunden wurde) in sich auf. Nach der Theorie von Prof. Salomon-Calvi wird der He-Gehalt der Erdöl-Lagerstätten aus diesem von den Organismen aufgespeicherten Ra gebildet. Die bisher ausgeführten Untersuchungen, die an vielen einfachen tierischen und Pflanzenorganismen an verschiedenen Fundorten und zu verschiedenen Jahreszeiten bewerkstelligt worden sind, führten alle zum angegebenen Ergebnis. Man fand keine Abweichung in der Grössenordnung der Resultate. (Dieser Umstand verdient vom biologischem Gesichtspunkte Beachtung.)

Die zu unseren Rechnungen noch erforderlichen drei Annahmen sind:

1. Wir nehmen an, dass die erdölbildenden Organismen nicht nur das Ra in sich aufspeichern, sondern auch das mit diesem im Gleichgewicht stehende U und Th, oder wenigstens eines der beiden in sich aufnehmen. Diese Annahme ist deshalb von Wichtigkeit, weil das Ra allein während geologischer Zeiträume zerfällt und man mit konstanter Aktivität nur dann rechnen kann, wenn auch die oben erwähnten langlebigen radioaktiven Elemente gegenwärtig sind. Vom Ra bleibt z. B. nach 16.000 Jahren nur ein Tausendstel und nach 32.000 Jahren nur ein Millionstel der ursprünglich vorhandenen Menge erhalten.

Diese unsere erste Annahme ist zwar nach Meinungen der Professoren *Salomon-Calvi* und *Crejci-Graf*¹⁹ sehr wahrscheinlich, doch

aus den Ergebnisse der neuesten Untersuchungen, sowie auch aus allgemeinen Betrachtungen lässt sich eben das Gegenteil folgern. *Brunovski* und *Kunasewa* stellten fest, dass das Th von den Lemna-Arten nicht angereichert wird. *Evans*, *Kip* und *Moberg* folgerten aus der Differenz, die sie zwischen der Radioaktivität rezenter und fossiler Tiefseeablagerungen fanden, dass in diese kein U gelangte, und die beobachtete Aktivität nur allein vom Ra herrührt. Der grosse Unterschied der Atomvolumina des Radiums und Urans spricht auch für die abweichenden Sorptionseigenschaften ihrer Ionen. Bei der Anreicherung obiger Stoffe in Organismen können eben nur diese Eigenschaften eine Rolle spielen. Die Sorption ihrerseits ist selbstverständlich von den Prozessen des Atomkernes unabhängig.

Wenn diese unsere erste Annahme nicht bestünde, und die neuesten Forschungen bekräftigen eben diese negative Vermutung, so würde die Theorie von Salomon-Calvi auch ihre Berechtigung verlieren. Damit wir aber gegen diese Theorie auch quantitative Daten anführen können, wollen wir vorläufig unsere erste Annahme aufrecht erhalten.

Die zweite Annahme wäre die, dass bei der Bildung und bei den Fossilisationsprozessen der Kohlenwasserstoffe der U- und Th-Gehalt der Organismen vollständig in den Kohlenwasserstoffen bleibt. Wasserverlust, Einengung, sowie die sich entwickelnden Gase würden keinen radioaktiven Materialverlust bedeuten. Über die Ausmasse der Eindichtung gibt ausschliesslich der prozentuale Kohlenwasserstoffgehalt der Organismen einen nur grössenordnungsmässigen Anhaltspunkt. Da wir leider weit davon entfernt sind, über die Bildung fossiler Kohlenwasserstoffe numerische Angaben zu besitzen, jedoch für die Grösse des Eindichtungsmasses Daten brauchen, nehmen wir mit pessimistischer Schätzung an, dass 0.1% der Substanz der Organismen als fossiler Kohlenwasserstoff zurückblieb. Der übrige Teil derselben ging zwar verloren, aber der gesamte U- und Th-Gehalt verblieb im Kohlenwasserstoff. Wenn der angenommene Eindichtungswert geringer wäre, also von den Organismen mehr zurückbliebe als oben angenommen, so würde diese Tatsache die Beweiskraft der folgenden Rechnungen nur verstärken.

Tatsächlich sind mehrere Algenarten und Planktonorganismen bekannt, welche einen beträchtlichen — mehrere Prozente betragenden — Fettgehalt aufweisen. Wenn man annimmt, dass das Erdöl aus solchen Organismen entstand, dann ist das nötige Mass der Eindichtung viel geringer als oben angegeben.

Dritte Annahme. Aus dem durch die Radioaktivität gebildeten He-Gase geht während der geologischen Zeiten nichts verloren.

Wenn wir die obigen Daten noch einmal zusammenstellen, so folgt:

I. Der Gesamtheliumgehalt des „Bush Dome“ der Anlage „Cliffside“ (Texas-Panhandle) beträgt minimal 8.11×10^{13} cm³ He.

II. Das Alter dieser Lagerstätte ist 3.35×10^8 Jahre.

III. Der Maximalgehalt der kohlenwasserstoffbildenden Organismen beträgt 5×10^{-14} gr. Ra pro Gramm Organismen-Gewicht.

Da aus der U-Menge, welche der Aktivität von 1 gr. Ra entspricht, sich während 335 Millionen Jahre 1.17×10^8 cm³ He bildet, ist zur Bildung des He-Gehaltes des „Bush Dome“ während derselben Zeit $8.11 \times 1.17^{-1} \times 10.13 \times 10^{-8} = 6.92 = 10^5$ gr Ra erforderlich. Diese Ra-Menge ist in $6.92 \times 5^{-1} \times 10^5 \times 10^{14} = 1.38 \times 10^{19}$ gr lebender Substanz erhalten. Nach unserer zweiten Annahme bildet sich aus dieser lebenden Substanz 0.1% Kohlenwasserstoff, also

rund 10^{16} g

Diese Menge ist aber nach den Schätzungen dem gesamten, auf der Erde höffigen Erdölvorrat gleich.⁽¹⁷⁾ Es ist also als völlig unwahrscheinlich anzunehmen, dass an einer einzigen Lagerstätte, die naturgemäss nur einen kleinen Bruchteil des Kohlenwasserstoffschatzes repräsentieren kann, eine so gewaltige Kohlenwasserstoffmenge sich bilden konnte. Aus diesem unmöglichen Ergebnis muss — wenn auch nicht mit der bei physikalischen und chemischen Berechnungen üblichen Genauigkeit — gefolgert werden, dass die Theorie von Salomon-Calvi im Allgemeinen nicht aufrecht zu erhalten ist.

Crejci-Graf kam an Hand seiner Gedankengänge über die Bildung der Erdöllagerstätten zu Folgerungen, die sich nicht mit der Theorie Salomon-Calvis vereinbaren lassen.⁽¹⁹⁾ Nach ihm muss der Ursprung des He-Gehaltes der Erdöllagerstätten — in Übereinstimmung mit russischen und amerikanischen Forschern — im Nebengestein gesucht werden, denn dessen Ra-Gehalt ist erheblicher als derjenige der erdölbildenden Organismen, und so wäre die Theorie von Salomon-Calvi nicht genügend begründet. Crejci-Graf zieht die Verdichtung — die bei der Erdölbildung zwangsläufig erfolgen muss — nicht in Betracht, wie wir es getan haben. Vielleicht verfährt dieser Autor deshalb so, weil er neben einzelnen, auf lebende Organismen bezogenen Werten der Radioaktivität auch solche Daten anführt, welche auf die Asche der Organismen bezogen sind und er auf diese Weise auch die Ver-

grösserung der Dichte des Radiums bei der Bildung des Erdöls ausser Acht lassen kann, da er diese Vergrösserung mit der Anreicherung beim Verbrennen des organischen Materials identifiziert.

Prof. Crejci-Grafs Argumente gegen Salomon-Calvi sind nicht überzeugend genug. Sie sind an sich auch nicht ganz richtig, denn es ist nicht bewiesen, dass man neben der Radioaktivität der Gesteine, die in den Organismen auftretende Aktivität ganz vernachlässigen kann. Die Organismen müssen auch eine gewisse, näher nicht bekannte, Menge des Heliums erzeugen. Unsere obige Rechnung bezog sich eben auf die Frage, ob das von den Organismen herrührende He zur Bildung der He-Mengen der erwähnten Lagerstätten ausreichen würde.

Auch in dem Falle, wenn unsere Rechnung die Möglichkeit der Ableitung des He-Gehaltes der Lagerstätten aus dem Ra-Gehalte der erdölbildenden Organismen gezeigt hätte, würde noch nicht unbedingt folgen, dass dieser He-Gehalt auch wirklich organischen Ursprunges sei, denn wir nahmen für die Ansammlung, Aufspeicherung und die anderen Bedingungen immer optimale geologische Verhältnisse an. Dies wäre aber noch nachzuweisen. Nach dem negativen Ergebnis unserer obigen Rechnung ist in dieser Richtung eine weitere Forschung überflüssig.

Nach der Widerlegung der Theorie des organischen Ursprunges der grossen amerikanischen Heliummengen untersuchen wir die Möglichkeit die sich aus der Radioaktivität der Gesteine als He-Quelle ergibt. Darüber gaben die Experimente der russischen Forscher wichtigen Aufschluss.

Chlopins Theorie.

Chlopin und seine Mitarbeiter untersuchten mittels verschiedener Versuchsanordnungen die Diffusion des Heliums. Sie wollten erkunden, wie He aus radioktive Mineralien enthaltenden Gesteinen frei wird, falls die Gesteine von einer H_2 oder CH_4 Atmosphäre umgeben sind.⁽⁹⁾

Man hat festgestellt, dass die He-Abgabe sowohl durch umgebenden Wasserstoff, als durch Methan und dessen höhere Homologe erheblich gefördert wird. Die Experimente wurden mit zwei Mineralien: Uraninit und Chlopinit ausgeführt. Der Heliumgehalt des Uraninits beträgt 4.67 cm^3 pro g, der des Chlopinit 1.02 cm^3 pro g. Man setzte diese Mineralien in gepulvertem Zustande (Korngrösse 0.2—0.3 mm) bei verschiedenen Temperaturen der Einwirkung von H_2 , O_2 so wie CH_4

aus, und die Heliumabgabe wurde an stündlich genommenen Proben gemessen.

Man machte auch eine Versuchsreihe, bei der die Mineralien in Methangas, welches zuerst mit α -Teilchen bestrahlt wurde, der Ra-Emanation ausgesetzt wurden. Ein solches Methangas enthält auch Wasserstoff in statu nascendi, ähnlich den Kohlenwasserstoffen, welche der radioaktiven Einwirkung der Gesteine ausgesetzt waren.

Durch diese Experimente konnte zweifellos festgestellt werden, dass die Mineralien ihren He-Gehalt in den erwähnten Gasen leichter abgeben, als im Vacuum. Aus quantitativen Messungen erhellt, dass die Ausscheidung des Heliums kein einfacher Diffusionsprozess ist, da der Logarithmus der ausgeschiedenen Gasmengen den betreffenden Reaktionszeiten nicht proportional ist. Nach der Meinung der russischen Forscher ist das He in den erwähnten Mineralien in zweierlei — näher nicht bekannten — Weisen gebunden. Der Einfluss des Methans kommt nur bei höheren Temperaturen zur Geltung. Das mit α -Strahlen bestrahlte Methangas wies eine viel energischere Wirkung, als das gewöhnliche Methangas auf und übertraf über 600 C Grad auch den Wasserstoff an He-Austauschwirkung.

Sauerstoff, welcher auch chemisch auf das Material der Mineralien einwirkt, befördert die Heliumabgabe ebenfalls. Nach den hier beschriebenen Experimentalergebnissen können wir die annehmbarste Erklärung für die Entstehung des He-Gehaltes der nordamerikanischen Erdöllagerstätten geben. Der Zusammenhang zwischen den Gasen der Erdöllagerstätten und dem He würde dadurch erklärt werden, dass die radioaktiven Mineralien der Gesteine ihren He-Gehalt leicht in einer Kohlenwasserstoff-Atmosphäre — welche auch Spuren von Wasserstoff enthält — abgeben. In den Erdgasen kann — trotz den bisherigen negativen Analysenergebnissen — eine gewisse minimale Wasserstoffmenge immer angenommen werden. Diese muss infolge der Einwirkung der α -Strahlen in Spuren gebildet werden. Hauptsächlich ein solches wasserstoffhaltiges Methangas würde die Ausspülung des Heliums verrichten. Nach den quantitativen Berechnungen Chlopins würde eine 1340 m mächtige Schicht zur Bildung des He-Gehaltes des Petrolia-Feldes ausreichen, d. h. die aus diesem Schichtkomplex ausgespülte He-Menge entspricht dem He-Gehalte des Petrolia-Feldes. Auf ähnliche Resultate kam auch Rogers.⁽³³⁾ Nach ihm würde eine Schichtdicke von 1500 m dem He-Gehalte des Petrolia-Feldes entsprechen. Diese beiden gleichen Resultate sind deshalb bemerkenswert, weil die Ausgangswerte Chlopins und Rogers ganz ab-

weichende waren. Für die Flächenausdehnung der erwähnten Lagerstätte nimmt Chlopin einen Wert von 223 km^2 an, während Rogers nur mit einem Werte von 26 km^2 rechnet; in anderen, zur Rechnung erforderlichen Angaben (He-Menge, Alter der Lagerstätte) stimmen die beiden Forscher im Grossen und Ganzen überein. Chlopin gibt leider die Quelle der seinen Rechnungen zu Grunde gelegten Angaben nicht an.

Bezüglich der Diffusion des Heliums durch verschiedene Substanzen stellen nicht nur die russischen Forscher, sondern auch Urry⁽³⁶⁾ und Lord Rayleigh⁽³⁰⁾ Untersuchungen an. Letzterer fand, dass Quarzglas und Bortrioxyd für He-Gas bei Zimmertemperatur durchlässig sind, dagegen wird dieses Gas durch gewöhnliches Glas, Metalle und verschiedene Kristalle (Quarz, Glimmer, Calcit, Steinsalz, Beryll, Selenit und Fluorit) nicht durchgelassen. Diese Eigenschaft ist besonders beim Beryll auffallend, da hier die Strukturuntersuchungen enge Kanäle mit einem Durchmesser von 2.6 Angström parallel der Hauptachse festgestellt haben, von welchen man eine gewisse Durchlässigkeit vermuten könnte.

Lepape beruft sich eben auf diese Untersuchungen, nach denen das Herausdiffundieren des He-Gases aus Kristallen unmöglich sei, weshalb man seiner Auffassung nach eine ganz neue Theorie aufstellen muss. Im ersten Augenblick scheint es, dass die Ergebnisse Chlopins und Rayleighs einander entgegengesetzt sind, doch muss man bedenken, dass die Gitter der radioaktiven Kristalle eben infolge der Aktivität niemals unversehrt sind, und dass bei Sedimentgesteinen diese zertrümmerten Mineralien frei und gesondert liegen. Die Tatsache des Entweichens des He-Gases ist also mit den Feststellungen Rayleighs, welche sich nur auf unversehrte Kristallindividuen beziehen, in keinem Gegensatz.

Das über den He-Gehalt der Erdöllagerstätten gesagte zusammenfassend, muss festgestellt werden, dass, obwohl dessen Entstehungsbedingungen noch nicht gänzlich geklärt sind, die Hypothese Chlopins die annehmbarste zu sein scheint, wonach das He als Produkt der normalen Radioaktivität der Carbonegesteine anzusehen ist. Dieser He-Gehalt wurde dann unter günstigen Bedingungen durch die Gase der Kohlenwasserstofflagerstätten ausgespült und aufgespeichert. Diese Theorie ist die einzige, welche keine speziellen, ausserhalb den Bereich der Beobachtung fallenden Annahmen benützt.

2. Die heliumhaltigen Gase der Kohlenlagerstätten.

Die diesbezüglichen bezeichnendsten analytischen Angaben sind in der II. Tabelle zusammengestellt. Betreffs eingehender Daten verweisen wir auf die unten angegebene Literatur. Der He-Gehalt der aus den Kohlengruben frei werdenden Gase (der schlagenden Wetter) kann kaum mit der Radioaktivität des Nebengesteines erklärt werden. Trotzdem die Hauptkomponente dieser Gase aus Methan besteht — und so die Ausspülungstheorie Chlopins anwendbar wäre — kommen Kohlenlager in mehr oder weniger dicken Lagen vor, und sie berühren sich mit den Gesteinen der Umgebung nicht, aus denen sie He herauspülen könnten. Wir glauben daher den Ursprung des Heliums in der Kohle selbst suchen zu müssen. Da tritt aber die Schwierigkeit auf, dass nach den in Gruben gewonnenen Erfahrungen (z. B. Anzin, s. Tab. II.) das schlagende Wetter zehntausendmal soviel He enthält, als sich in der Kohle seit dem Carbon anhäufen konnte, wenn man die Radioaktivität in Betracht zieht, die heute an Kohlen zu beobachten ist. (Die Aktivität der Kohle von Anzin entspricht 10^{-13} g Ra pro Gramm.⁽²³⁾) Aus der Steinkohle wird nach Le Chatelier, der sich auf die Experimente von Chesneau beruft, 39 m^3 Gas pro Tonne frei.⁽²²⁾ Der He-Gehalt dieses Gases beträgt 0.1190/o; es stammt also aus einer Tonne Steinkohle $4.64 \times 10^4 \text{ cm}^3$ He. Aus 1 g Ra wird in einem Jahre 163 mm^3 He frei, also wurde in 300 Millionen Jahren, die seit dem Carbon verstrichen sind, aus 1 g stetig gegenwärtigem Ra $4.89 \times 10^7 \text{ cm}^3$ He frei. Diese Menge würde der Aktivität von 10^{-9} g Ra/g, also, wie erwähnt, dem zehntausendfachen des gefundenen Wertes entsprechen.

Unter den französischen Forschern befasste sich hauptsächlich A. Lepape mit den Entstehungsproblemen des Heliums. Er ist bestrebt, den He-Gehalt der französischen Kohlengruben und der Mineralquellen der Côte d'Or derart zu erklären, dass er in vergangenen geologischen Perioden die Aktivität einer heute schon ausgestorbenen radioaktiven Familie annimmt. Ein Glied dieser ausgestorbenen Familie wäre das Element Ekacaesium mit der Ordnungszahl 87, welches man zwar nicht mit völliger Sicherheit nachweisen konnte, doch Lepape folgert mit einer interessanten Argumentation auf seine Existenz. Mit der Ekacaesium Hypothese wäre das Problem der He-Bildung in allen geologischen Vorkommen sehr bequem lösbar.

Den He-Gehalt der Steinkohlenlagerstätten können wir heute noch nicht befriedigend erklären. Die Ekacaesium-Hypothese ist, auf

Grund der bei der Gruppe der Mineralquellen eingehender zu entwickelnden Gedangengänge, nicht annehmbar.

Nach unserer Meinung ist das Problem des He-Gehaltes der Kohlenlagerstätten trotz der im Jahre 1914 erschienen gründlichen Arbeit *Ch. Moureu's* und *A. Lepape's*, was die Angaben betrifft, nicht völlig geklärt. Genannte Forscher stellten zwar den He-Gehalt des schlagenden Wetters fest und sie bestimmten wieviel Grubengas aus einer Tonne Steinkohle frei werden kann; auch die Radioaktivität der Kohle ist bekannt, doch unseres Wissens fehler dafür noch Angaben, ob der He-Gehalt der Grubengase während ihrer ganzen Bildungsperiode konstant bleibt. Nach der Ausspülungstheorie der russischen Forscher wäre zu erwarten, dass das He- mit den ersten Anteilen der sich bildenden Gase die Kohle verlässt, denn diese Gase würden das schon lange in der Kohle aufgespeicherte He mit sich fortführen.

Wenn dem so wäre, so enthielte die Kohle weniger He als dies aus dem He-Gehalte der aus den Gruben herausströmenden Gase gefolgert wird, und zur Bildung des geringeren He-Gehaltes wäre auch eine geringere Aktivität erforderlich. Also würden die Werte der in der Kohle erforderlichen und der tatsächlich gefundenen Radioaktivität besser übereinstimmen. Es scheint, dass die experimentelle Entscheidung der hier aufgeworfenen Frage ausführbar ist und vielleicht lässt sie sich auch auf diesem Wege lösen.

Das hier angedeutete Problem ist aber nicht das einzige, das im Zusammenhang mit den Gasen der Kohlenlagerstätten noch der Lösung harrt, denn es taucht auch die andere Frage auf, ob die langlebigen Elemente U und Th auch in der Steinkohle zu finden sind. Die Beantwortung dieser Frage ist aus denselben Gründen, wie bei den Vorkommen in den Kohlenwasserstofflagerstätten von Bedeutung.

3. Heliumhaltige Gase der Mineralquellen.

Die wichtigsten Gase dieser Gruppe sind in der Tabelle Nr. III. zusammengestellt. Wie ersichtlich, ist die Lage der französischen Quellen einzig dastehend. Nirgends kommen anderswo auf der Erde prozentuell so reiche He-Exhalationen vor, als bei den Mineralwässern der Côte d'Or, südlich von Dijon. Die Quellen nehmen aus triasischen Tonen und Mergeln ihren Ursprung. Der gesamte Gasertrag

dieser Brunnen ist sehr gering, so dass von ihrer praktischen Verwertung keine Rede sein kann. Die Vorkommen sind vom wissenschaftlichen Standpunkt interessant und wurden deshalb sorgfältig chemisch untersucht.

Mit der Frage des Ursprunges des He-Gehaltes der Mineralquellen befassten sich mehrer Forscher im Rahmen gründlicher Untersuchungen. Ch. Moureaux fand im Jahre 1895 die erste He-reiche Quelle. Seit dieser Zeit untersuchte er mit seinen Mitarbeitern — vor Allem mit A. Lepape — der Reihe nach beinahe alle Thermalquellen. In Verbindung mit der Erforschung der Entstehung des He-Gases erwarb sich auch Lepape grosse Verdienste. In seiner interessanten Theorie strebt er eine möglichst universelle Erklärung für die Bildung des He-Gases an.

Sein Gedankengang ist folgender:

Erstens sucht er nachzuweisen, dass zur Hervorbringung der grossen He-Mengen der nordamerikanischen Erdöllagerstätten die Radioaktivität der heute bekannten Elemente nicht ausreichend sei. Lepape kannte die späteren Versuche der russischen Forscher noch nicht und bei seinen Feststellungen konnte er sich nur auf die Arbeiten von Roger, Lind und Wells stützen. Er beruft sich des Weiteren mit Recht auf den He-Gehalt des Grubengases, welcher nach bisherigen Beobachtungen tatsächlich nicht zu erklären ist. Er erwähnt die Untersuchungen von Piutti, Boggio-Lera, Urry und Rayleigh, nach welchen Forschern die Möglichkeit des Entweichens des He-Gehaltes aus den Gesteinen ausgeschlossen ist. Der Gehalt der Gase der französischen Mineralquellen an Ra-Em ist viel zu gering, um es mit dem in diesen reichlich vorhandenen He in Zusammenhang bringen zu können.

Auf Grund dieser Beobachtungen ist zur Deutung der He-Lagerstätten nach Lepape unumgänglich *notwendig*, mit einem solchen radioaktiven Faktor in der geologischen Vergangenheit zu rechnen, dessen Wirkung seitdem aufhörte und der heute unmittelbar nicht mehr bekannt ist.

Zweitens, wenn man bei den Vorkommen verschiedenen geologischen Alters die sich dort gebildete He-Menge mit ihrer Entstehungszeit in Verhältnis bringt, so ist zwischen den so gewonnenen Verhältnis-zahlen bei den tertiären und paleozoischen Vorkommen ein beträchtlicher Unterschied zu bemerken: Die Verhältniszahl der paleozoischen Vorkommen ist viel grösser. Der Gedanke ist naheliegend, dass die vorher angenommene radioaktive Wirkung *im Mesozoicum* aufhören musste.

Drittens lässt sich zwischen dem Lithium und He-Gehalt der französischen triasischen Mineralquellen ein Zusammenhang nachweisen. Aus diesem folgert *Lepape*, dass der Rubidium- und Caesium-Gehalt der Quellen ähnlicherweise mit dem He-Gehalte zusammenhängt. (Es sind auch Analysen bekannt, die obige Hypothese bekräftigen.) Den Gedankengang weiter verfolgend wäre nach obigem Forscher im Ekacaesium jenes radioaktive Element zu finden, welches mit seiner besonders grossen Aktivität die He-Lagerstätten hervorbrachte und auf dessen Gegenwart man aus seinen, dem Rb und Cs ähnlichen, chemischen Eigenschaften folgern kann.

Viertens können die kurzlebigen radioaktiven Elemente wie z. B. Ra oder Ra-Em nicht mit He-Lagerstätten in Verbindung gebracht werden, denn die jüngeren Quellen enthalten sehr viel Ra und nur minimale Mengen des He-Gases. Nach *Lepape* stammen die an He reichsten Gase aus alten lagunären Ablagerungen, doch schon in den Salzwässern der tertiären Erdölvorkommen des Kaukasus tritt He kaum auf, obwohl ihr Ra-Gehalt pro Liter bis zu einem Werte von 1.8×10^{-8} g beträgt.

Mit anderen Worten bedeutet die Hypothese von *Lepape*, dass man aus der chemischen Zusammensetzung der französischen Mineralwässer mittels Extrapolation zum Alkali-Elemente mit der Ordnungszahl 87 gelangt. Dieses Element hat man bisher zwar nicht gefunden, doch infolge seines im periodischen System eingenommenen Platzes muss es radioaktiv sein. Mit diesem lässt sich — eben infolge seiner Unbekanntheit — vieles erklären.

Die Ekacaesium-Hypothese ist — trotz der Argumentation von *Lepape* — nach dem heutigen Stand der Forschung nicht genügend begründet. Eine solche Ursache anzunehmen, die wir eben nur zur Erklärung der Entstehung der He-Lagerstätten brauchen und die sich sonst bei keinem anderen geologischen Problem als notwendig erwiesen hat, ist unserer Meinung nach voreilig. Die bisherigen geochemischen Erfahrungen zeigen, dass Erscheinungen, deren Erklärung durch die Annahme eines unbekannten Faktors wohl sehr bequem wäre, — meistens ihre Erklärung in jenen langen Jahrmillionen finden, welche seit den geologischen Epochen verflossen, und die mit menschlichem Masstabe eben unmöglich zu fassen sind.

Untersuchen wir weiter den Stand der heutigen Forschung betreffs des Ekacaesiums. Da die Physiker das Innere der Atome studierend feststellten, dass unter irdischen Verhältnissen ein natürlicher Aufbau der Elemente nicht möglich sei, müssen wir annehmen,

dass das Ekacaesium in der Sonne, oder in einer noch weiter zurückliegenden Entwicklungsperiode entstanden ist. Um uns von ganz phantastischen Hypothesen fernzuhalten, nehmen wir an, dass der Ekacaesiumgehalt unseres Erdballs spätestens in der Sonne entstand woher die Erde ihn schon fertig erhielt. Das bedeutet im Sinne der Lepapeschen Hypothese, dass das Ekacaesium etwa 1900 Millionen Jahre auf der Erde existierte, um während den letzten 100 Millionen Jahren zu verschwinden. Dies ist zwar möglich, doch nicht sehr wahrscheinlich.

Die Versuche, das Ekacaesium nachzuweisen, verzweigen in zwei Richtungen. Die eine will selbstverständlich das Element — wenn auch in noch so kleinen Mengen — analytisch in den Gesteinen oder Mineralien nachweisen. Versuche, die das Element mit den üblichen Methoden in der Gesellschaft solcher Elemente suchen, unter welchen sein Vorkommen chemisch wahrscheinlich ist, sind ziemlich zahlreich. *Fred Allison* und seine Mitarbeiter⁽¹⁾ haben schon mitgeteilt, dass sie das Element mittels eines speziellen magneto-optischen Verfahrens im caesiumhaltigen Mineral Pollux auffanden. Das neue Element wurde Virginium genannt. Leider ist die Zuverlässigkeit des obigen Verfahrens noch fraglich. *Paul Remy Gemet  *⁽³¹⁾ hält in seiner kritischen Besprechung weitere experimentelle Nachweise für notwendig, um die Sxistenz des Elementes als bewiesen zu betrachten. Unseres Wissens gibt es solche positive Ergebnisse noch nicht. Wir verweisen auch auf die von Hakens aufgestellte Regel, wonach Elemente mit ungerader Ordnungszahl sich in viel kleinerer Menge auf der Erde vorfinden, als die mit gerader Ordnungszahl. Nach dieser Regel ist es sozusagen selbstverständlich, dass der Nachweis des Ekacaesiums mit $Z = 87$ ausserordentlich schwer, wenn überhaupt möglich ist.

Die andere Forschungsrichtung nach dem Elemente 87 ist bestrebt das Ekacaesium in die schon bekannten radioaktiven Familien als kurzlebiges Glied einzureihen. Es ist nämlich anzunehmen, dass bei den bisherigen Experimenten eventuell die Beobachtung eines besonders rasch zerfallenden Elementes ausgeblieben ist. Nach Experimenten von *Edna R. Bishop*⁽³⁾ und *G. Gueben*⁽¹⁵⁾ wäre das Ekacaesium wirklich in die Thorium-Familie einzureihen. Diese Entdeckung bekräftigt aber nicht die Hypothese von Lepape. Wenn nämlich das Ekacaesium als kurzlebiges Glied der Thorium-Familie auftritt, dann bedeutet das vom Standpunkt der He-Erzeugung nichts Neues, denn dieses He wurde schon damals in Betracht gezogen, als die aus

dem Zerfall der Thorium-Familie entstehende Gesamtheliummenge *experimentell* bestimmt wurde, und daher gelangen wir so zu keiner neuen He-Quelle.

Wir haben oben alle Schwierigkeiten der Lepapeschen Hypothese erwähnt, ohne das Problem des He-Gehaltes der Quellen durch eine bessere Hypothese der Lösung näherbringen zu können. Wir glauben, dass in Amerika zur Erklärung der dort seit dem Carbon aufgespeicherten He-Menge eine regional verbreitete geologische Ursache anzunehmen sei, während man in Frankreich mit einem auf ein kleineres Gebiet lokalisierten, doch in der Wirkung nicht schwächeren Faktor rechnen muss.

4. Heliumgehalt der vulkanischen Dämpfe und Gase.

Über die Vorkommen dieser Gruppe verweisen wir auf die Angaben der Tabelle IV., so wie auf andere Sammelwerke, (z. B. auf Abegg's Handbuch). Obwohl der Prozentsatz der vulkanischen Gase an He gering ist, ist die an einzelnen Orten herausströmende Menge dennoch bedeutend genug, um aus ihr, ähnlich wie bei den Gasen der Kohlenlagerstätten, nach Abscheidung des Wassers und der Kohlensäure, die technische Gewinnung des Heliums in Aussicht zu nehmen.

Die Frage der Entstehung bedeutet bei den vulkanischen Gasen kein neues Problem, da diese einerseits H_2 , CH_4 und H_2S enthalten, welche nach den Experimenten Chlopins eine ausspülende Wirkung haben; andererseits wird das Gestein durch diese heißen Dämpfe aufgeschlossen und so zur Befreiung des Heliums Anlass gegeben.

5. Heliumgehalt der Steinsalz- und Beryllkristalle.

Ein sehr interessantes Problem der Geochemie des Heliums wird durch die Erforschung des Heliumgehaltes der Steinsalz- und Beryllkristalle dargeboten. Die Frage wurde zuerst aufgeworfen, als Strutt — der spätere Lord Rayleigh — den Heliumgehalt der verschiedenen Mineralien der Reihe nach untersuchte. Am meisten He fand er naturgemäss in den radioaktiven Mineralien. In diesen ist der He-Gehalt dem Grade ihrer Aktivität direkt proportional. Um eine Grundlage zum Vergleich zu erhalten hat Strutt den Begriff der *Heliumzahl* eingeführt. Diese bedeutet den in cm^3 genommenen He-Gehalt des Mine-

rals diviert durch dessen U_3O_8 Gehalt in Grammen. Die Heliumzahlen der radioaktiven Mineralien zeigen von denen der übrigen keine grosse Abweichung. Man kann sie alle in eine Reihe einordnen, in der die Heliumzahlen im Grossen und Ganzen mit dem geologischen Alter des Minerals wachsen. Diese Tatsache ist eigentlich die Grundlage der radioaktiven Altersbestimmungen. Die grösste, durch Strutt und Lawson beobachtete Heliumzahl in archaischen Kristallen betrug 56.6; bei jüngeren Bildungen nimmt dieser Wert bis unter 0.01 allmählich ab. Die Unbestimmtheit der Heliumzahlen und im Zusammenhang mit diesen die der Altersbestimmung lässt sich leicht einsehen, wenn man die Möglichkeiten bedenkt, die zur Abnahme des Heliumgehaltes während der geologischen Perioden beitragen konnten.

Diese Unsicherheiten in Betracht ziehend lässt sich die Erklärung der auffallend hohen Heliumzahlen zweier Mineralien wohl kaum aus ihrem geologischen Alter ableiten. Nach Bestimmungen *Strutts*⁽³⁶⁾ und *Paneth's*⁽²⁶⁾ steigt die Heliumzahl bei einzelnen Sylvinkristallen auf 256, in einzelnen Beryllen sogar auf 9140!

Der Grund dieser Anomalien kann dreierlei sein:

1. Aus den Kristallen verschwand die radioaktive Substanz, die in ihnen ursprünglich enthalten war.

2. Die Kristalle nahmen auf irgendeine Weise aus ihrer Umgebung He auf.

3. Der He-Gehalt der Kristalle bildete sich infolge der Einwirkung äusserer Strahlungen.

Da nach diesen Gesichtspunkten der He-Gehalt des Steinsalzes und Berylls verschieden gedeutet wird, ist es zweckmässig beide Mineralien gesondert zu behandeln.

a) Der Heliumgehalt der Steinsalzkristalle.

Tabelle Nr. V. diene zur Orientierung über die diesbezüglichen Daten.

Auf Grund der Untersuchungen von *O. Hahn*⁽¹⁶⁾ und *A. J. Born*⁽⁴⁾ kann der He-Gehalt der Steinsalzkristalle folgendermassen gedeutet werden: Halit- und Sylvinkristalle sind befähigt in ihre Gitter Bleiatome aufzunehmen. Das ist die sog. anomale Mischkristallbildung. Es gibt mehrer radioaktive Bleisotope, von welchen das RaD die längste Lebensdauer hat. Seine Formel kann auch $_{82}Pb^{210}$ geschrieben werden. Seine Halbwertszeit beträgt 22 Jahre. RaD verwandelt sich bei Aussendung von β -Strahlen in RaE, dieses ebenso in Polonium, das Polonium erzeugt He, da es ein α -Strahler ist. So kann RaD als

mittelbare He-Quelle angesehen werden. Während der Bildung der Steinsalzkristalle steht genug Zeit zur Verfügung, so dass die RaD Atome in ihr Gitter eingebaut werden können. So besteht die Möglichkeit, dass sich in den Kristallen Helium und inaktives Blei bilde. Als eine besondere Stütze der Theorie dient die Tatsache, dass auch der Bleigehalt der Steinsalzlagerstätten nachgewiesen werden konnte.⁽¹⁶⁾ Die Vorstellungen Hahns und Borns gehören nach Obigem in jene Gruppe der Theorien, welche die beobachteten grossen Heliumgehalte so deuten, dass diese in den Kristallen von einer erloschenen radioaktiven Tätigkeit übriggeblieben sind.

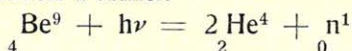
b) Der Heliumgehalt der Beryllkristalle.

Wir berufen uns auf Tabelle Nr. VI. Mit der Frage des Heliumgehaltes der Beryllkristalle befassten sich ausser Lord Rayleigh noch viele Forscher: *Piutti*⁽²⁷⁾, *Paneth*, *Burkser* und Mitarbeiter, die mit verschieden angestellten Experimenten zur Lösung des Problems beitrugen. Hahn und Born wiesen durch theoretische Gedankengänge auf verschiedene Möglichkeiten hin.

Lord Rayleigh hat schon nach seinen ersten Untersuchungen festgestellt, dass der Heliumgehalt der Beryllkristalle unabhängig vom Beryllium-Gehalt derselben sei, und das He nach der Ansicht von Rayleigh⁽³⁷⁾ mit einer unbekannten Eigenschaft des Kristalles in Verbindung stehe. Diese Feststellung ist dann entweder in Vergessenheit geraten oder man fand die quantitativen Angaben für nicht verlässlich genug, und die Richtung der Forschung nach dem Ursprung des Heliums in Beryllen war wieder darauf beflissen, das He irgendwie vom Be-Kern abzuleiten. Hahn dachte schon im Jahre 1931 an die Möglichkeit, dass das Beryllium-Isotop mit dem Atomgewicht 8 in zwei Heliumatome gespalten wird:



Nachdem Chadwick und Goldhaber im Jahre 1935 den sog. Kernphotoeffekt entdeckten haben, hält Hahn es für wahrscheinlich, dass aus der Radioaktivität der Gesteine stammende α -Strahlung nach der folgenden Formel.



Helium erzeugt. — *Born*⁴ lenkt die Aufmerksamkeit auf die mögliche Einwirkung der kosmischen Strahlen. Nach seiner Hypothese ist der He-Gehalt der Kristalle ausser von ihrem geologischen Alter auch von der Tiefe ihrer Fundorte abhängig, denn je tiefer ein Kristall gelagert ist, desto weniger ist er den Einwirkungen der kosmischen Strahlung ausgesetzt.

E. S. Burkser, N. P. Kapustin und V. V. Kondugorow⁽⁷⁾ folgerten aus der Untersuchung russischer Berylle, dass der He-Gehalt tatsächlich dem Berylliumgehalte der Mineralien direkt proportional sei. Da in diesen überhaupt keine α -Strahlung nachgewiesen werden kann, muss man die Einwirkung von γ -Strahlen annehmen, welche entweder aus dem Mineral selbst, oder von aussen kommend gedacht werden können.

Die wichtigsten Untersuchungen zur Klärung dieses Problems haben *Paneth* und seine Mitarbeiter ausgeführt. *Paneth* befasst sich seit mehr als 15 Jahren mit dem Nachweis des Heliums. Er arbeitete mehrere Bestimmungsmethoden aus, welche an Empfindlichkeit alle anderen übertreffen. Dass andere Forscher aus ihren weniger genauen Ergebnissen voreilige Folgerungen zogen, ist hauptsächlich dem Umstande zuzuschreiben, dass die zu lösende Frage eine grössere Genauigkeit von den Experimenten erfordert, als welche bei ihnen erreichbar gewesen ist. Bei den He-Bestimmungen *Paneths* beträgt die untere Nachweisbarkeitsgrenze 5×10^{-10} cm³. Diese Genauigkeit wurde nicht mit einer spektroskopischen, sondern mittels einer radioaktiven Methode erreicht.⁽¹⁴⁾

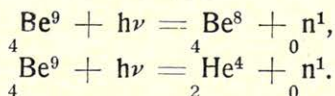
Die Ergebnisse *Paneths* und Mitarbeiter über den Heliumgehalt der Beryllkristalle können folgendermassen zusammengefasst werden:

1. Er wies nach, dass im Beryllium-Metall infolge der Wirkung von γ -Strahlen He entsteht. In die Bohrungen von Berylliumkugeln hat er Radon enthaltende Glasröhrchen gelegt und bestimmte nebst der Messung der Einwirkungszeit und der Aktivität des Radons die Menge des sich bildenden Heliums. Diese He-Menge schwankte zwischen den Werten $2-18 \times 10^{-8}$ cm³, was auf 1 g Be und 1 Millicurie Radon bezogen

$$5 \times 8.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ He/g/Be/mc. Rn.}$$

entspricht.

2. Er stellte fest, dass auf Einwirkung von γ -Strahlen von den beiden unten angegebenen Reaktionen hauptsächlich die zweite sich abspielt. Das würde soviel bedeuten, dass sich ein beständiges Isotop mit dem Atomgewicht 8 nicht bildet.



3. Er berechnete aus den unter 1. angeführten Daten, dass zur Hervorbringung des He-Gehaltes der archaischen Berylle so grosse Mengen von U- oder Th-Mineralien erforderlich wären, dass deren

Vorkommen ganz unwahrscheinlich ist. In den Beryllen kommt auf 1 g Beryllium gerechnet 1.55 cm^3 He vor. Aus dieser Menge müssen wir folgern, wenn wir für das Alter der Kristalle 2000 Millionen Jahre annehmen, dass jährlich mindestens $7.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3$ He/g Beryllium sich gebildet hatte. Diese Menge könnte nur durch mehrere Tonnen von U oder Th Mineralen in der unmittelbaren Nähe der Kristalle erzeugt werden. Diese, auf unmögliche Folgerungen führenden Daten, sprechen gegen die Hypothese von O. Hahn.

4. Die seit mehreren Jahren im Laboratorium aufbewahrten Berylliumstücke, von welchen man annehmen konnte, dass sie der Einwirkung der kosmischen Strahlen ausgesetzt waren, wurden von Paneth auch untersucht, und aus der in diesen gebildeten minimalen He-Menge stellte er fest, dass die in den Beryllen tatsächlich gefundenen He-Mengen viel grösser sind, als die Menge, die sich — 2000 Millionen Jahre Einwirkungszeit angenommen — unter der Einwirkung der kosmischen Strahlen hätte bilden können. Diese Daten widersprechen der Hypothese Borns.

5. Betreffs der Hypothese, dass die Beryllkristalle bei ihrer Bildung ein Berylliumisotop mit dem Atomgewicht 8 enthalten hätten, welches nach Erzeugung des Heliums gänzlich zerfiel (s. Ekacaesium), berechnete Paneth aus der Halbwertszeit des Be^8 , wieviel von diesem Isotop erforderlich wäre, um die gefundene He-Menge hervorzubringen. Das Resultat ist auch ein unannehmbar grosser Wert. Denn auf jedes Gramm Beryllium mit dem Atomgewicht 9 fiel $6 \times 10^{11} \text{ g Be}^8$.

6. Paneth forschte, durch obige negative Ergebnisse angetrieben, weiter und suchte eine He-Quelle in den Elementen Li, Na und K — die in Beryllkristallen auch vorzukommen pflegen —, doch ohne jegliches Ergebnis.

Obiges zusammenfassend, kann festgestellt werden, dass die Frage des He-Gehaltes der Beryllkristalle bis zum heutigen Tage ungelöst geblieben ist und keine der Hypothesen eine befriedigende Erklärung dafür gegeben hat.

Zusammenfassung.

Der He-Gehalt unserer Erde ist zweierlei Ursprunges: teils stammt er unmittelbar aus der Sonnensubstanz, ebenso wie die anderen nicht radioaktiven Elemente, welche bei der Ausbildung der Ekliptik auf die Erde gelangt sind, teils bildete es sich als Zerfallsprodukt radioaktiver Elemente auf der Erde. Fast die ganze Menge des Heliums ist in der Atmosphäre zu finden. Es ist noch eine offene Frage, ob man nicht anzunehmen braucht, dass seit der Entstehung der Erde sich auf dieser eine grössere Menge He gebildet hat, als da heute zu finden ist, mit anderen Worten, ob He von der Erde in den Weltraum gelangt ist, oder nicht. He ist ein allgemeines Nebenprodukt des Atomzerfalls, welchen Umstand die diesbezüglichen Atomkernforschungen gut erklären können. Die He-Lagerstätten und Vorkommenstypen sind — ohne Rücksicht auf ihre Grösse — radioaktiven Ursprunges. Geologisch sind sie in fünf Gruppen einzureihen:

1. Die mit den Kohlenwasserstofflagerstätten im Zusammenhang stehenden Vorkommen betreffend werden die Hypothesen von *Lind*, *Salomon-Calvi*, *Horst Bandat* und *Chlopin* besprochen. Die Unwahrscheinlichkeit der Hypothese von *Salomon-Calvi* wird an Hand der zur Verfügung stehenden Daten rechnerisch bewiesen. Wir halten die auf Experimentalergebnisse sich stützende Ausspülungshypothese von *Chlopin* für annehmbar.

2. Den He-Gehalt der Grubengase kann *Lepape* nur durch die Annahme eines heute schon zerfallenen radioaktiven Elementes erklären, von welchem wir voraussetzen, dass es bis zum Ende des Mesozoicums anwesend war. Wir weisen darauf hin, dass die derzeit zur Verfügung stehenden geologischen und experimentellen Daten nach Bedarf zu ergänzen sind.

3. Mit dem He-Gehalt der in Mineralwässern vorkommenden Gasblasen hat sich am gründlichsten *Lepape* befasst. Die von ihm aufgestellte Ekacaesium-Hypothese, mit welcher er auch den He-Gehalt der amerikanischen Kohlenwasserstofflagerstätten zu erklären sucht, ist interessant, doch kann sie mit Experimentalergebnissen nicht genügend unterstützt werden. Das He der Mineralwässer ist ein noch ungelöstes Problem.

4. Über den Ursprung des He-Gehaltes der vulkanischen Gase und Dämpfe gibt auch die *Chlopin'sche* Hypothese eine Erklärung.

5/a. Der He-Gehalt der Steinsalzkristalle wird durch *O. Hahn* erklärt.

5/b. Mit dem Problem der Herkunft des He-Gehaltes der Berylle befassten sich hauptsächlich *Lord Rayleigh*, *Hahn*, *Born*, *Burkser* und *Paneth*. Letzterer untersuchte diese Frage am genauesten, doch liefern auch seine Forschungen keinerlei Erklärung für das in den Kristallen gefundene Helium.

*

Obiger Aufsatz wurde im Wirtschaftsgeologischen Institut der József Nádor Universität, Budapest, im Auftrag von Herrn Prof. Dr. L. von Lóczy jun. verfasst.

Budapest, September 1940.

Összefoglalás.

A Földünkön található hélium kétféle eredetű: egy része közvetlenül a Nap anyagából származik, úgy mint a többi nem rádióaktív eleme, amely az ekliptika kialakulásakor a Földre került, másik része pedig a rádióaktív elemek bomlástermékeként már itt a Földön keletkezett. A hélium zöme a légkörben található. Kérdés, hogy a Föld keletkezése óta nem kell-e nagyobb mennyiségű hélium képződést feltételezni, mint amennyi azon ma tényleg jelen van, azaz a hélium a földről a világűrbe eltávozott-e vagy sem.

A hélium az atombomlási folyamatok általános mellékterméke, amely körülményt az atommag kutatásoknak erre vonatkozó eredményei magyaráznak meg.

A hélium telepek és előfordulások, mennyiségükre való tekintet nélkül, egyformán mind rádióaktív eredetűek, de földtanilag öt különböző csoportba sorozhatók.

1. A szénhidrogén előfordulásokkal kapcsolatos telepekre vonatkozóan Lind, Salomon-Calvi, Bandat Horst és Chlopin elgondolásait ismertetjük kritikailag. Salomon-Calvi elméletének valószínűtlenségét a rendelkezésre álló adatok alapján mennyileges számítással bizonyítjuk; Chlopin kiöblítési hipotézisét, amelyet kísérleti eredmények támasztanak alá, gondoljuk elfogadhatónak.

2. A bányalég héliumtartalmát Lepape csak úgy tudja megmagyarázni, hogy egy ma már elbomlott rádióaktív elem jelenlétét tételezi fel a mezozóikum végéig. Utalunk arra, hogy e feltevésre nézve még a rendelkezésre álló geológiai és kísérleti adatok szükség szerint kiegészítendők.

3. Az ásványvizekben felbuborékoló gázok héliumtartalmával szintén Lepape foglalkozott a legalaposabban. Ekacaesium elmélete, amellyel az amerikai szénhidrogén telepek héliumát is egyaránt értelmezni akarja, érdekes, de nézetünk szerint eléggé alá nem támasztható. Az ásványvizek héliumtartalma még megoldatlan kérdés.

A vulkáni gőzök és gázokra nézve Chlopin elgondolása ad magyarázatot.

5/a. A kősókristályok héliumtartalmát Hahn magyarázza meg.

5/b. A berillekbe zárt hélium eredetének kérdésével leginkább lord Rayleigh, Hahn, Born, Burkser és Paneth foglalkoztak. Utóbbi vizsgálatai a legpontosabbak és legalaposabbak, de ennek ellenére a kristályokban talált hélium keletkezésére nézve semmilyen magyarázattal nem szolgálnak.

TABELLE I. Heliumgehalt der Kohlenwasserstofflagerstätten.

Fundort	Geol. Alter d. gasführenden Schichten	Tiefe der gasführenden Schichten m	He Vol %	CH ₄ und Homologe Vol %	O ₂ Vol %	N ₂ Vol %	CO ₂ Vol %	CO Vol %
Ungarn: Kissármás, Bohrung Nr. II. (E. Czakó, 1913)		302	0.0014			0.73		
Meggyes, Erdély (E. Czakó, 1913)			0.0028					
Egbeil, Ober-Ungarn (Paneth, 1928)	jung Tertiär	150	0.0053					
Lispe, Komitat Zala			0.00253					
Hajdúszoboszló, Komitat Hajdú		203.2	0.00908				6.6	
Kaba, Komitat Hajdú			0.00687	94.2	0.1	4.7	0.8	
Székesfehérvár, Tiefbohrung		820.5	1.53	29.7	1.0	67.8	0.0	
Békés, Komitat Békés			0.00297					
Mezőhegyes, Komitat Csanád			0.00365	93.8	0.5	4.9	0.6	
Orosháza, Komitat Békés			0.00425	86.0	0.1	14.2	1.4	
Mihályi, Komitat Sopron			0.00234					
Jugoslawien, Bujavice (Kroatien)			0.0016				95.6	

TABELLE I. (Fortsetzung.)

Fundort	Geol. Alter d. gasfüh- renden Schichten	Tiefe der gasfüh- renden Schichten m	He Vol %	CH ₄ und Homo- loge Vol %	O ₂ Vol %	N ₂ Vol %	CO ₂ Vol %	CO Vol %
Göding			0.00037					
Ratiskowitz (Protektorat Böhmen)			0.0039					
Wels Ostmark (E. Czakó 1913)			0.009					
Italien, Medesano (Parma)			0.0055	99.5		—	0.3	
Montechino (Piacenza) Bohrung Nr. 104.			0.0028	99.8		—	0.1	
„ Nr. 149.			0.0015	99.8		—	0.2	
„ Nr. 152.			0.0025	99.6		—	0.4	
Fonteviro (Parma)			0.0012	97.1		1.2	1.7	
Valleza (Parma)			0.002	98.0		—	—	
Abano (Padua) Salse			0.120	10.7		82.7	6.6	
Frankreich, Vaux-ens Bugey (Aisne) (Moureu 1923)			0.095	91.2		5.4	3.3	
Estland, Insel Grosswangelholm, neben Reval	Oberes Kambrium		0.4	95.4		2.5	1.3	0.8

TABELLE I. (Fortsetzung.)

Fundort	Geol. Alter d. gasfüh- renden Schichten	Tiefe der gasfüh- renden Schichten m	He Vol %	CH ₄ und Homo- loge Vol %	O ₂ Vol %	N ₂ Vol %	CO ₂ Vol %	CO Vol %
Java , Sumatra, (Clay 1925).			0.0006 - 0.0033					
Australia , Roma, Queensland			0.012	96.2		3.5		
Neu-zeeland , Süd-Hammer, (Farr-Rogers 1929).			0.120	96.5				
Süd-Hammer, Dunollie			0.059	—				
„ „ Kotuku			0.031	13.4		1.4	84.0	
Nord Insel , Masterton (Blairlogie)			0.041	98.4				
„ „ Pogaroa, (Aohanja)			0.012	33.6				
„ „ Weber, (Bassett.)			0.023					
„ „ Morere, (Baths)			0.012	84.0		16.0	0.2	
„ „ Morere, (Wilson 1)			0.031	92.4		8.1		
„ „ Morere, (Mahia)			0.044					
„ „ Waimata			0.097	98.0			2.4	

Argentinien, Probe Nr. 1.		Corti 1930					
	"	"	0.012	90.2		2.4	0.2
	"	2.	0.013	90.7		4.9	Spuren
	"	3.	0.013	87.6		6.6	—
	"	9.	0.036	62.7		29.0	Spuren
	"	11.	0.006	95.0		0.4	2.1
U. S. A. Colorado, Las Animas, Model Dome			7.18	0.00	0.92	79.71	12.19
Kansas, Butler, Augusta			2.13	12.18	0.00	85.56	0.13
"	"	"	0.25	86.51	0.00	12.44	0.00
"	"	Eldorado	1.01	74.50	0.14	24.25	0.10
"	"	Cowley, Dexter	1.84	15.26	0.20	82.70	0.00
"	"	Chautauqua, Sedan	1.94	43.74	0.32	53.76	0.24
Montana, Pondera, Pondera			0.25	96.64	0.07	2.14	0.90
Oklahoma, Noble, Billings			0.39	57.02	0.00	42.12	0.49
Ohio, Vinton, Sec. 1, T. 9 N., R. 18 W.			0.43	80.90	0.00	14.67	0.00
Ohio, Vinton, Sec. 1, T. 8 N., R. 18 W.			0.40	90.70	0.00	9.20	0.00

TABELLE I. (Fortsetzung.)

Fundort	Geol. Alter d. gasfüh- renden Schichten	Tiefe der gasfüh- renden Schichten m	He Vol %	CH ₄ und H ₂ CO Vol %	O ₂ Vol %	N ₂ Vol %	CO ₂ Vol %	CO Vol %
Texas, Potter, Cliffside, (Bush Dome)	Perm		1.80	73.50	0.10	23.90	0.70	
„ Clay, Petrolia	Pennsylv.		1.00	61.70	0.00	37.20	0.10	
„ Mitchell, Westbrook	Perm		0.014	3.20	1.20	96.60	0.00	
Utah, Emery, Woodside	„		1.31	5.70	0.27	62.33	31.70	
„ Grand, Harley	Jura		7.16	7.40	0.00	84.40	1.10	
Wyoming, Sweetwater, Baxter Basin	o. Kreide		0.86	71.98	0.00	26.04	1.12	
Canada , Alberta, Peace River-Feld			0.012	84.1		0.1	15.5	
Alberta, Athabaska River-Feld			0.022	96.8		2.4	0.3	
„ Wainwright-Feld			0.109	95.1		4.4	0.3	
„ Medicine Hat-Feld			0.116	98.1		1.5	0.4	
„ Bow Island-Feld			0.337	90.9		8.7	—	
„ Barnwell-Chin Coulee-Feld			0.386	86.4		12.3	0.2	
„ Foremost-Feld			0.225	91.5		8.5		

Ontario, Lambton County, Dawn	0.29	90.2	9.3	0.5
" Elgin County, Bayham	0.25	92.7	6.7	0.5
" Norfolk County, Walsingham	0.87			
" " " Woodhouse	0.43	94.6	4.5	0.1
" " " Middleton	0.39	86.9	12.6	0.3
" Haldimand County, Walpole	0.33	98.9	1.1	
" " " Canbournough	0.32	90.1	9.7	0.2
" Welland County, Bertie	0.34	91.8	8.2	
" Peel County, Caledon	0.82	87.4	12.6	

TABELLE II. Heliumgehalt der Kohlengrubengase.

F u n d o r t	Tiefe der gasfüh- renden Schichten	He	CH ₄ etc.	CO ₂	O ₂	N ₂
Deutschland, Ahlen (Westfalen)						
Ascheberg	920 m	0.19	92.2			
Zeche Westfalen	1000 "	{ 0.09 { 0.13	94.1			
Obernkirchen		0.049				
Zeche Gneisenau		0.0067	76.2			
Ewald Fortsetzung		0.22	74.4			
Erdgasquelle Rheine		0.07	90.5			2.1
Frankenholz (Saargebiet)		0.027	95.1			2.4
Frankreich, Liévin (Pas-de-Calais)		0.014	97.03	0.5		0.3
Crespin		0.055				1.1
Spittel (Kohlenbergwerk Sarre et Moselle)		0.0025	89.3	0.7		9.7
Tréllys (Gard.)		0.086				

TABELLE III. Heliumgehalt der Gase der Mineralquellen.

F u n d o r t	He Vol.-Proz.	N ₂ Vol.-Proz.	CO ₂ Vol.-Proz.	CH ₄ etc. Vol.-Proz.	Radon in 10 ⁻⁸ Curie/l	NaCl- Gehalt des Wassers in g/l	Li- Gehalt des Wassers in mg/l
Frankreich:							
Santenay (Côte-d'Or), „Lithium“	10.16	86.54			3.54	5.594	14.4
„ „ „ „Santana“	10.31	87.92			—	5.178	15.0
„ „ „ „Carnot“	9.97	86.76			4.94	5.504	15.3
„ „ „ „Fontaine Salée“	8.40	88.57			3.36	5.231	14.3
Maizières „ „ „Quelle Nr. 3.	8.61	90.20			71.3	—	—
„ „ „ „Quelle Nr. 2.	8.05	89.33			66.5	—	—
„ „ „ „Romaine“	7.44	89.48			45.3	5.464	24.4
Pouillenay „ „ „Champ-Salin	7.70	90.75			—	4.971	—
Bourbonne-les-B. (Hte Marne) Quelle Nr. 13	4.86	91.54			88	5.203	13.5
Moyeuve (Moselle) „Perotin“	3.29	92.87			2.06	19.041	28.1
Sierck „ „ „Saint-Jérôme“	3.30	93.72			—	7.997	6
Saint-Gervais (Hte Savoie), Schwefel-Quelle	2.91	93.94			10.6	1.752	8.8

Amiens (Somme), Causserat-Bohrung	2.35	92.82			0.22	13.664	1.26
Grisy, „d'Ys“	2.18	95.5	1.2				
Bourbon Lancy, „Descures“	2.09	90.7	5.8				
Niederbronn	1.68	92.2	5.2				
Nancy, „St. Marie“	1.60	95.4	1.8				
Uriage	0.93	93.9	4.1				
La Chaldette	0.77	95.2	2.8				
Luxeuil	0.74	97.2	0.8				
Bagnères de Luchon, „Bosquet“ 2	0.314	95.8	0.3				
„ „ „Lepape“	0.0015	93.1	1.7				
Lamalou, Quelle Nr. 22	0.11	10.4	88.5				
Cauterets, „Bois Vieux“	0.10	98.5	Spuren				
Vichy, „des Celestins“	0.12	15.1	84.5				
Aix-les-Thermes	0.097	98.5	—				
Aix-les-Bains	0.03	94.8	4.0				
Colombières-sur-Orb	0.02	4.5	94.7				

TABELLE III. (Fortsetzung.)

F u n d o r t	He Vol.-Proz.	N ₂ Vol.-Proz.	CO ₂ Vol.-Proz.	CH ₄ etc. Vol.-Proz.	Radon in 10 ⁻⁸ Curie/l	NaCl- Gehalt des Wassers in g/l	Li- Gehalt des Wassers in mg/l
La Trallière	0.002	2.9	96.7				
Soulzmatt	0.0006	3.71	96.16				
Plombières	0.036	88.65	1				
„des Capucins“	0.201	95.14	Spuren				
„du Crucifix“	0.120	94.505	„				
„Quelle Nr. 3.	0.104	95.32	1.58				
„Quelle Nr. 5.	0.207	98.15	Spuren				
„Vauquelin“	0.893	95.76	2.20				
St. Honoré							
Deutschland:							
Wildbad, Schwarzwald, v. Kayser 1895.	0.71	97.5	2.8				
Wiesbaden, Kochbrunnen	1.7						
„ , Adlerquelle	2.0						
„ , Schützenhofquelle	4.9						

Baden-Baden	0.85					
Heidelberg	0.65					
Bad Dürkheim	1.8	65.	?			
Kissingen (Schönborn)	0.019	1.4				
Bad Brückenau	0.013					
Bad Künzig	0.285	38.6	0.5	59.8		
Bad Gastein	0.169	97.3				
Ungarn:						
Budapest, St. Stefan-Quelle	0.0267		55.9			
Székesfehérvár, Árpád-Quelle	0.0085		94.5			
Moha, (Komitat Fehér), Ágnes-Quelle	0.0166					
Bodajk, (Komitat Fehér),	0.0075					
Balatonfüred, Elmond-Brunnen	0.0137		76.4			
Mezőkövesd, Tiefbohrung	0.00528	10.7	88.2	1.1		

TABELLE III. (Fortsetzung.)

F u n d o r t	He Vol.-Proz.	N ₂ Vol.-Proz.	CO ₂ Vol.-Proz.	CH ₄ etc. Vol.-Proz.	Radon in 10 ⁻⁸ Curie/l	NaCl- Gehalt des Wassers in g/l	Li- Gehalt des Wassers in mg/l
Andere europäische Länder:							
Beaudour, Belgien, „Elisabeth“	0.05	95.00	3.60				
Spa, Belgien, „du Tonnelet“	0.064	15.296	84.25				
Bath, Kingswell, England (Anal. Moureu)	0.174						
Dublin, Irland, (Anal.: Gmelin)	0.074						
Panticosa, Spanien, „St. Augustin“	0.0123	97.36	0.85				
„ „ „del Estomago“	0.0378	97.84	0.90				
„ „ „del Hgado“	0.0175	97.83	0.36				
Caldellas, Portugal, „Poço do Carvalo“	0.017	96.40	—				
Ssoko Banja, Jugoslawien	{ 0.15 { 0.06						
Pamir, P. S. S. R.	{ 0.002 { 0.006 { 0.015 { 0.039		70—98				

Japan:Gase v. Thermalwässern aus Granit-
gebieten

0.087	98.7	1.1	0.6
0.045	59.8	38.9	1.2

Gase v. Thermalwässern aus Sediment-
gebieten

0.272	55.6	0.1	44.3
0.308	94.8	0.1	5.1
0.184	89.2	0.5	10.3
0.214	99.2	0.3	0.3
0.202	99.3	0.7	—

Madagascar: Antsirabé

Spuren

0.0004

0.6

99.3

" : Antsirakély

0.0015

1.4

98.5

"

" : Romainandro

0.0027

2.5

97.3

"

" : Namorona

0.50

97.6

0.5

"

Réunion: Cilaos

—

0.0010

0.9

99.1

" : Heltbourg

0.3

0.012

10.1

89.3

Algier: Hammam Mélouane

—

0.043

92.2

6.5

TABELLE IV. *Heliumgehalt der vulkanischen Gase.*

O r t	He %	CO ₂ %	N ₂ %	CH ₄ etc.	H ₂ S	H ₂
Deutschland , Burgsinn	0.02	99	—	—	—	—
Hölle	0.005	90	10			
Italien , Larderello, Soffione Nr. 1.	0.0025	93.4	1.0	5.9	2.4	1.6
" " Nr. 2.	0.0023	93.1	1.0	6.3	2.4	1.7
" Fero Castelnovini	0.0025	92.8	—	5.0	2.2	—
" Possera	0.0022	93.1	0.8	6.5	2.5	1.5
Castelnovo, Farcononale	0.0021	94.3	0.9	5.6	1.8	1.3
" , Madonna	0.0016	94.6	0.8	5.1	1.9	1.2
Serrazzano, Fero Ciano	0.0021	92.0	0.9	6.2	3.0	2.9
Sasso, Fero Cerri	0.0019	92.7	0.6	6.5	2.5	2.5
Lago, Pescaia	0.0029	87.4	0.5	11.3	3.3	6.8
Lagoni Rossi	0.0028	88.8	0.9	9.9	2.9	5.6
Travalle, Fero Pietro	0.0021	94.2	2.5	7.6	0.6	0.3

Die Angaben beziehen sich auf Wasserdampffreie Gase

Wahrscheinlich im Zusammenhang mit dem tertiären Vulkanismus der Rhön

Island, Reykir Nr. 5.

Hveravellir Nr. 25.

Graffarbakki Nr. 1.

Reykjafoss Nr. 1.

Hengill

Japan, Solfatara

Fumaruola

Ost-Java, Gas des Vulkans Lawu

0.0146	—	99.9	
0.0063	77.8	21.1	1.0
0.0114	6.4	91.7	0.8
0.0103	27.0	69.3	2.7
0.0020	67.0	3.9	17.8
0.001	76.2	15.3	5.9
0.003	94.6	3.2	2.2
0.00145			

TABELLE V.

Heliumgehalt der Alkalisalze nach Paneth und Peters.

Mineral	Herkunft	Helium 10 ⁻⁶ cm ³ pro Gramm	
			Mittelwert
Steinsalz, farblos	Krügershall	0.1	1.0
„ blau	Vienenburg	0.1	
„ „	„	0.3	
Sylvin	„	0.95	5.8
„	„	1.1	
„	Berlepsch	7.2	
„	„	5.0	
„	„	4.4	
„	„	6.8	
„	Stassfurt	13	
„	„	14	9.4
„	„	5.6	
„	„	5.2	

TABELLE VI.

Heliumgehalt von Berylliummineralien.

Mineral	Fundort	He cmm in 100 g)	Beobachter
1. Beryll . . .	Acworth (New-Hampshire)	1680	} Strutt
2. „ . . .	Chester (Pennsylvania) . .	680	
3. „ . . .	Arendal (Norwegen) . . .	243	
4. „ . . .	Massachusetts (U. S. A.) .	32	
5. „ . . .	Acworth (New-Hampshire)	1280	
6. „ . . .	Ishikawa (Japan)	250	} Sasaki
7. „ . . .	Tanokami (Japan)	kein	
8. „ . . .	Naegi (Japan)	kein	
8a. „ . . .	Eftevand (Norwegen) . .	500	Paneth, Günther
9. Phenakit . .	Sibirien	nachweisbar	Strutt
9a. „ . . .	?	28	Paneth
10. Chrysoberyll	Ceylon	nachweisbar	} Strutt
11. „	Haddam (Connecticut) . .	„	
12. Melliphanit .	Brevig (Norwegen) . . .	„	
13. Bryllonit . .	Stoneham (Maine) . . .	„	

Magyar földgázok héliumtartalma.

Irták: Szelényi Tibor és Csajághy Gábor.

A hélium geológiai felkutatása az északamerikai telepek felfedezése óta az egész világon az érdeklődés előterében áll. Annak ellenére, hogy a mindig szélesebb körben végzett elemzések az északamerikai szénhidrogéntelepekkel kapcsolatos héliumkutak egyedülállóságára vallottak, a hélium felkutatása és rendszeres mennyiségi meghatározása napjainkban is szakadatlanul továbbfolytatódik. Eleinte a vizsgálatok célja az volt, hogy az északamerikai telepekhez hasonló gazdasági jelentőségű lelőhelyeket fedeznek fel, ezzel szemben a mai héliumkutatások, főleg tudományos szempontok érdekében történnek, anélkül, hogy gyakorlati jelentőségüket teljesen elvesztették volna. A rádióaktivitás a hélium keletkezésével a legszorosabb összefüggésben lévén, a hélium geológiai megismerése közelebbhoz mindazokhoz a problémákhoz, amelyekre a rádióaktív jelenségek adnak feleletet. Nemcsak az abszolút kormeghatározásra gondolunk, amely feltétlenül a legfontosabb hasznosítása radiológiai ismereteinknek a geológiában, hanem általánosabban annak megismerésére, hogy a Föld szilikát kérgében lejátszódó radioaktív folyamatok milyen intenzitásúak. A héliumkutatás a rádium geológiájának úgyszólván az alapja. *Vernadskij* (Les problèmes de la Radiogeologie, Páris, 1935) a Föld szilárd rétegeiből a felszínre kerülő héliumot „hélium lehelletnek“ nevezte el, amelyből a mélyben geológiai idők óta végbemenő atombomlásokra lehet következtetni. Nemcsak a mélyfúrások gázai a mondott értelemben a vizsgálat tárgya, hanem megelemezik a különböző földrajzilag meghatározott helyek fölött vett levegőminták héliumtartalmát is. E téren, mint általában a hélium analízisében, *Paneth* és munkatársai tűnnek ki.

A m. kir. Földtani Intézet színeképelemző laboratóriumában végzett héliummeghatározások szintén kettős, úgymint tudományos és gyakorlati céllal készültek. A kutatások elméleti jelentőségére a geológia körében *Szelényi Tibor* „Zur Geochemie des Heliums“ c. dolgozatában mutatott rá.

A kutatások gyakorlati jelentőségére vonatkozóan utalunk arra, hogy a magyar medencében elemzéseink elvégzése előtt rendelkezésre álló két adatból, éspedig az egbelli és kissármási kutak héliumanaliziséből, nem lehet szükségképen azt következtetni, hogy Magyarország összes mélyfúrásaiban a héliumtartalom csekély. Megvolt továbbá a lehetősége annak, hogy a székesfehérvári paleozoós kőzetek gázában nagyobb mennyiségű héliumot találjunk.

A hélium nagy értékét, valamint az amerikai monopoliumot tekintetbevéve úgylátszik, hogy 0.1—0.2% He-t tartalmazó és nagy mennyiségben előforduló gázok kiaknázásával már bizonyos körülmények között érdemes foglalkozni. Olaszországban a toscanai vulkáni gázok feldolgozása többször szóba került. Egyes jelentések szerint Oroszországban a Dergacsevszkij (Mielnikovszki) vidékén szénhidrogén gázokból kísérletileg elő is állítanak héliumot. A berendezés óránként 400 m³ földigáz héliumtartalmát tudja kivonni.

A mai fejlett repülőgép-típusok csökkentik a hélium háborús jelentőségét, de az egyéb felhasználási lehetőségei miatt az mindig nagy értéket fog képviselni.

A nagymagyarországi gázos kutak első hélium-elemzését *Czakó Imre* végezte 1912-ben *H. Bunte* professzor laboratóriumában, a karlsruhe-i műegyetemen. Dolgozata, amely németországi, elsassi és osztrák földigázok vizsgálatára is kiterjed, külföldön jól ismeretes és eredményeire állandóan hivatkoznak. *Czakó* héliumkutatását összekötötte a gázok radioaktivitásának meghatározásával és a párhuzamba állított eredményekből elméleti következtetéseket is levont. Elemzési módszerül *Cady* és *Farland* eljárását választotta, amelyet leginkább amerikai laboratóriumokban alkalmaznak. Az eljárás lényege abban áll, hogy a hélium mellett jelenlévő minden egyéb gázt, cseppfolyós levegőre hűtött aktív szénrel nyeletnek el és a spektroszkóppal ellenőrzött, többé-kevésbé tiszta hélium térfogatát megméri. A vizsgálatra meghatározásonként 8—9 liter gázt használt fel.

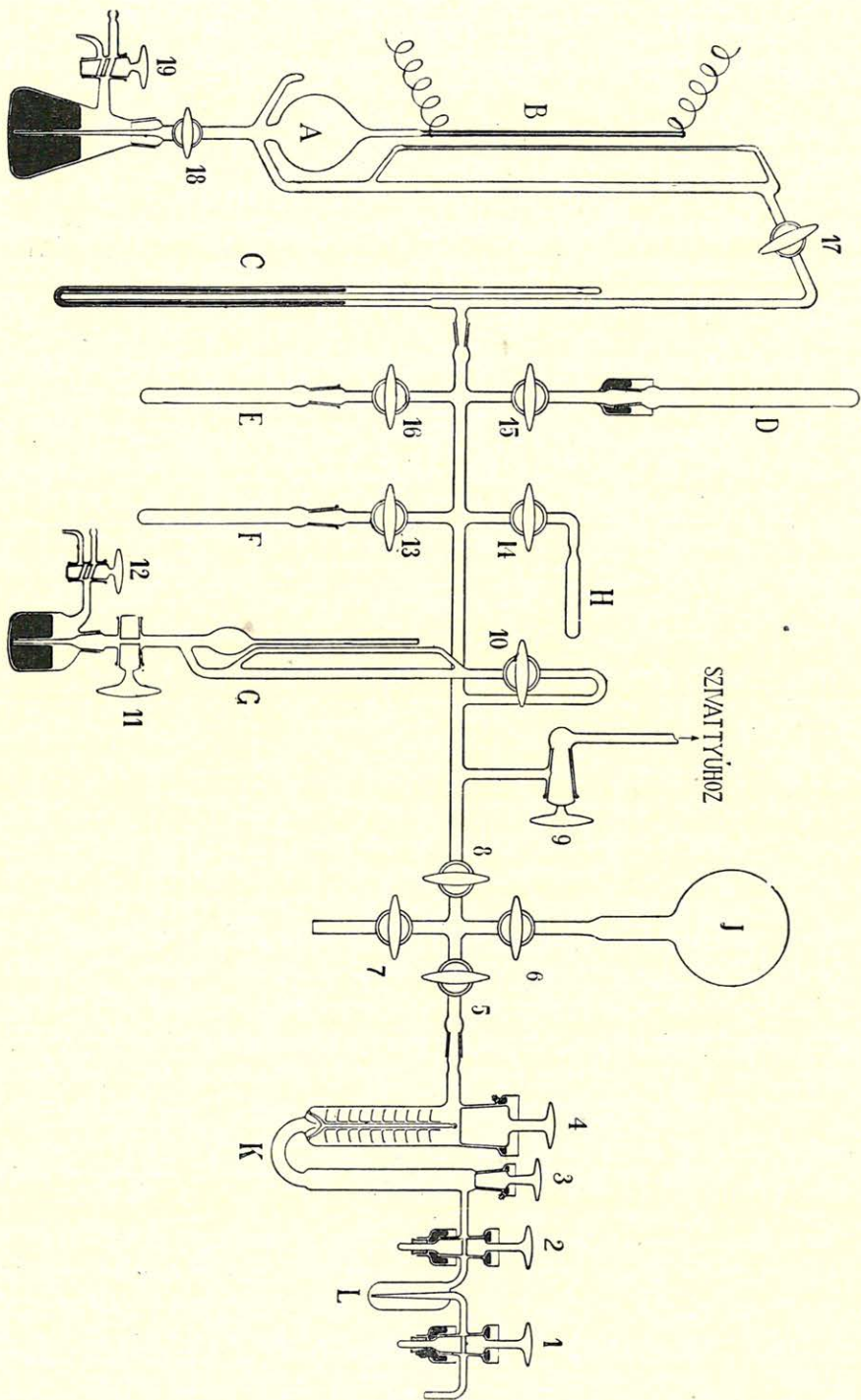
Jelen, alább ismertetendő vizsgálatainknál *Paneth* hélium- és nemesgáz-meghatározási módszerét választottuk. (*Paneth, Gehlen, Peters*, Über den Heliumgehalt von Erdgasen. Z. f. anorg. Chem. 1928 175. S. 383.) *Paneth* professzor főmunkássága odairányul, hogy a rádió-

aktivitással kapcsolatosan a hélium kimutatására a lehető legérzékenyebb eljárásokat kidolgozza. A földigázok elemzésére kidolgozott módszerének lényege a következő:

A nemesgázokon kívül minden más jelenlévő gázt izzó kalciummal nyeletünk el. Az elnyeletés után visszamaradó nemesgázokat cseppfolyós levegővel hűtött aktív szénnel két részre választjuk, ú. m. $\text{He} + \text{Ne}$, valamint $\text{Ar} + \text{Kr} + \text{X-ra}$. A két gázfrakció nyomását külön egy kisebb és egy nagyobb MacLeod manometer segítségével mérjük meg. A második frakcióból a Kr és X-t elhanyagolva, a frakció egész mennyiségét, argonnak vesszük. Az ily módon előálló pontatlanság jóval a mérési határon alul marad. A hélium mellett legtöbb esetben elhanyagolható a neon mennyisége is, de a végett, hogy a héliumot pontosabban megkaphassuk, a neont az argon mennyiségéből számítás útján határoztuk meg. E számítás azon alapul, hogy — a kutatók egybehangzó észlelései szerint — a neon és argonnak egymáshoz való aránya földigázokban közelítőleg mindig ugyanaz. Ha tehát az argon mennyiségét, amelyet *Paneth* módszerével kettős méréssel is megkapunk, egy faktorral (1.93×10^{-5}) megszorozzuk, akkor a neon mennyiségére kellő pontossággal következtethetünk. Az alább közölt elemzéseink táblázatos összefoglalásában a neon értékek ilyen számítás eredményei.

A meghatározás egyes fázisait és a lemért gázmennyiségek tisztaságát spektroszkóppal ellenőriztük. A gázokat fénykibocsátására a MacLeod kapillárisa köré tekert külső elektródokon tesla-árammal gerjesztettük. Az 1 : 50 áttételű tesla transzformátor primer tekercsére 8000 volt feszültségű áramot vezettünk, amelyet *Feussner*-féle, színeképelemzéshez használt, szikragerjesztő szekunder tekercséből vettünk. A kapillárisban lévő gázt kellő nyomásra úgy állítottuk be, hogy a higanyt mindig felülről lefelé engedjük, miközben a nagyfrekvenciájú áram be volt kapcsolva. A higanyszálat abban a helyzetben rögzítettük, amelynél a színeképvonalak intenzitása a legnagyobb volt. (Ha fordítva, a higanyt alulról felfelé engedjük és az áram bekapcsolása után a gáz a kapilláris alatt lévő nagyobb higanyfelülettel is érintkezésbe jutott, akkor a „clean up“ effektus miatt a kismennyiségű hélium és neon színeképvonalai eltűntek.) Különös gondot fordítottunk a teslaáram erősségére. Kipróbáltuk a megfelelő önindukciót, kapacitást és tekercselés-áttételt. Ily módon a nagyfrekvenciájú áramot sikerült olyan intenzitásúra fokozni, amennyit a kapilláris káros felmelegedés nélkül éppen kibírt.

A meghatározó készülék vázlata a közölt 1. sz. ábrából látható.



I. sz. ábra.

Paneth készülékével szemben lényeges változtatást nem eszközöltünk. A gázszárító berendezést különösen nagyra méreteztük.

A gázvizsgálatokhoz szükséges mintákat a mihályi és lispei minták kivételével, amelyeket a MAORT igazgatósága volt szíves rendelkezésünkre bocsátani és amelyért e helyen mondunk köszönetet, mind magunk vettük a helyszínén. A mintavétel víz fölött, egyszerű gumidugóval zárt üvegekben történt. A használatos palackok ürtartalma kb. 500 cm^3 volt. A CO_2 tartalmú gázból megfelelő nagyobb mennyiséget gyűjtöttünk be.

A vizsgálandó gáz szénsavtartalmát, mivel ez a Ca-adszorbciónál zavarokat okozott, a készülékbe való beeresztés előtt azt káliúggal elnyelettük. Az elemzés eredményeit mindenkor az eredeti szénsavtartalmú gázra adtuk meg. A Ca-kemence lehülés közben a szénsavat megköti ugyan, de izzási hőmérsékleten a képződött CaCO_3 természetesen újra elbomlik.

A gázmintának a készülékbe való beeresztése előtt azt egészen az első számú csapig evakuálni kell. (Lásd az 1. sz. ábrát.) Ez a művelet egy nagyobb teljesítményű olajos szelepes szivattyúval, azután folytatólagosan kapcsolt higany-gőzsugár szivattyúval és kétlépcsős higanydiffúziós szivattyúval történt. Az így elérhető legnagyobb vacuum kb. 10^{-5} Tor volt, csapkenőcsül *Leybold*-gyártmányú „Ramsay-Fett, extra-zäh“ kenőcsöt használtunk.

A megelemezendő gázt a 8-as és 7-es számú csapok lezárása, valamint a 2-es számú csap kinyitása után az evakuált készülék J tartányaába eresztettük. A gáz beáramlása közben a K edényben lévő CaCl_2 -al és P_2O_5 -al érintkezve vízgőztől mentesült.

Az elemzés menete éppen úgy, mint *Paneth* készülékénél röviden a következő: Zárva vannak az 5, 6, 7, 8, 9, 13, 14, 15, 16, 17 és 10-es csapok. A 6-os csap óvatos kinyitásával a készülékbe — amely most az összekötő csőből a „C“ manométerből, továbbá a belül üres csapok teréből áll és összes térfogata kb. $300\text{--}330\text{ cm}^3$ — gázt eresztünk. Mivel a készülék pontos térfogatát már előzetesen meghatároztuk, a vizsgálatra bevitt gáz mennyiségét a „C“ manométeren észlelt nyomásból kiszámítottuk.

A „D“-jelű Ca-kemencét, amelyet megelőzően elektromos fűtőtest segítségével kb. $500\text{--}550^\circ$ -ra előmelegítettünk és izzó állapotban kellő ideig gázmentesítettünk, a 15-ös csap kinyitásával a reakcióterrel kötjük össze. Az izzó kalcium egy-két óra alatt a nemes gázok kivételével az összes gázokat elnyeli. A nyomást a „G“ Mac Leoddal mérjük. Hogy nagy nyomáskülönbségeket mérhessünk, a „G“ MacLeod kapil-

lárísát aránylag vastagnak (0.9 mm belső átm.) választottuk. A nyomásméréseknél ezért a kapilláris térfogatát is figyelembe kellett venni a következő képlet szerint:

$$p = \frac{h^2 \cdot 16 \cdot 05}{23450 - h \cdot 16 \cdot 05}$$

hol „p” a nyomás, „h” a higanyoszlopok nivókülönbsége. A G-vel mért nyomásból a nemesgázok mennyiségét számítottuk ki. Az Ar Kr X-t az „E” edényben cseppfolyós levegővel hűtött, aktív szénen abszorbeáltuk. A fennmaradó He és Ne nyomását az „A” Mc Leoddal mértük. A készülék mostani térfogatának kiszámításánál tekintetbe vettük azt a körülményt, hogy az „E” edény a készülék többi részeitől eltérően a cseppfolyós levegő hőfokán kb. — 184° C-on volt.

A „B” kapillárisban felfogott He és Ne tisztaságát Fuess-féle két-prizmás spektroszkóppal vizsgáltuk. Az észlelés közben a He és Ne mellett mindig találtunk H₂-t is. Ennek mennyisége általában elhanyagolhatóan kevés volt, amiről úgy győződünk meg, hogy a 7-es csaphoz piceinnel egy kis KMnO₄-el töltött csövet ragasztottunk s a belőle melegítéssel fejlesztett oxigént a gázelegyhez vezettük. Ezt a gázelegyet „H”-edényben lévő kb. 350°-ra melegített palladium azbeszten hevítettük. A fölös oxigént és a vízgőzt az „F” edényben cseppfolyós levegővel hűtött aktív szénen sűrítettük és a készülékben visszamaradó gázelegyet a „B” kapillárisban ismét lemértük. Az általunk vizsgált gázmintákban a hidrogén eltávolítása után mérhető térfogatcsökkenés nem állott elő. Feltételezhető, hogy a spektroszkóppal észlelt hidrogén a csapzsírból származott.

Tekintve azt, hogy a Neon mennyiségét a talált Ar mennyiségből számítással határoztuk meg, célszerűnek látszott az Ar mennyiségét az elemzés folyamán ellenőrzés kedvéért még egyszer megmérni. Ez úgy történt, hogy a 16-os csapot elzárva, az egész készüléket újra evakuáltuk és azután az „E”-ben lévő, időközben szobahőmérsékletre hozott, Ar-t kieresztettük és nyomását „G”-ben, vagy kis mennyiségek esetén „A”-ban még egyszer megmértük.

Eredményeink helyességének ellenőrzésére, mintegy hitelesítésként, készülékünkkel meghatároztuk a levegő nemesgáz-tartalmát. A levegő Ar-tartalmát az irodalomban található 0.93% középértékétől ± 1.5—2.0%-nyi eltéréssel, He + Ne tartalmát viszont a 0.0023%-tól ± 5—8%-nyi eltéréssel kaptuk meg. A levegővel való hitelesítést a munkamenet folyamán többször is megismételtük.

A magyarországi gázos kutak héliumtartalmukat illetőleg kétféle

előfordulási típusba sorolhatók. Hazánkban ugyanis 1. szénhidrogénekkel és 2. ásványvizekkel kapcsolatos előfordulások ismeretesek. A többé-kevésbé önkényes osztályozásra vonatkozólag lásd *Szelényi: Zur Geochemie des Heliums*, m. kir. Földt. Intézet Évkönyve, 1941. c. dolgozatát.

A vizsgálatra begyűjtött gázmintáknál tekintettel voltunk arra, hogy mindkét típusú gázelőfordulásból a legszámtottevőbbeket meg-elemezzük. E gázos kutak a következők:

1. *Szénhidrogénelőfordulásokkal kapcsolatosak:*

Székesfehérvár, mélyfúrás, 820.5 m mélyből vett minta.

Lispe, B 3-as jelű mélyfúrás.

Mihályi mélyfúrás.

Kaba, községi fürdő gázos kutja.

Hajduszoboszló, mélyfúrás.

Orosháza, Diana-fürdő.

Békés, mélyfúrás.

Mezőhegyes, mélyfúrás.

2. *Ásványvizekben felbőborékoló gázok:*

Budapest, Széchényi-fürdő, Szt. István-forrás.

Székesfehérvár, mélyfúrás, a kút felső részéből vett minta.

Székesfehérvár, Árpád-fürdő.

Moha, Ágnes-forrás.

Bodajk-fürdő.

Balatonfüred, Elmond-kút.

Mezőkövesd, mélyfúrás.

Az elemzési eredmények az alábbi táblázatból láthatók:

Leelőhely	A megvizsgált gáz mennyisége cm ³ -ben	Hélium %	Neon %	Argon %	Szénhidrogének %	CO ₂ %	O ₂ %	N ₂ %
Székesfehérvár, mélyfúrás 820.5 m-ből (Fejér vm.)	1., 7-2	1-51	9-45.10-4	0-49				
	2., 31-9	1-54	9-45.10-4	0-49				
	3., 62-1 középérték:	1-54	9-84.10-4 9-58.10-4	0-51 0-50	29-7	0-0	1-0	67-3
Lispe, B3-as furás (Zala vm.)	1., 114-2	0-00248	3-34.10-5	0-0173				
	2., 84-9	0-00258	3-26.10-5	0-0169				
	középérték:	0-00253	3-28.10-5	0-0171				
Mihályi, mélyfúrás (Sopron vm.)	1., 22-1	0-00253	4-25.10-5	0-0220				
	2., 22-5	0-00237	4-25.10-5	0-0220				
	3., 31-5	0-00232	5-36.10-5	0-0278				
	4., 11-9	0-00217	5-13.10-5	0-0266				
	5., 218-0	0-00231	4-88.10-5	0-0253				
	középérték:	0-00234	4-77.10-5	0-0247		95-6		
Kaba, községi fürdő gáza (Hajdú vm.)	1., 81-0	0-00678	4-1.10-4	0-213				
	2., 37-8	0-00695	4-1.10-4	0-210				
	középérték:	0-00687	4-1.10-4	0-212	94-2	0-8	0-1	4-7
Hajdúszoboszló, 2032 m-es furás (Hajdú vm.)	1., 39-9	0-00918	8-3.10-5	0-0434				
	2., 67-0	0-00897	8-3.10-5	0-0431		6-6		
	középérték:	0-00908	8-3.10-5	0-0433				
Orosháza, Diana fürdő (Békés vm.)	1., 31-9	0-00443	6-08.10-4	0-315				
	2., 65-4	0-00405	6-54.10-4	0-339				
	3., 30-7 középérték:	0-00426 0-00425	6-17.10-4 6-26.10-4	0-320 0-325	86-0	1-4	0-1	14-2

Békés, Asztalos István-utca (Békés vm.)	1., 31.5 2., 44.8 középérték:	0.00309 0.00276 0.00297	2.20.10-4 2.54.10-4 2.87.10-4	0.114 0.132 0.123				
Mezőhegyes, Piac-tér (Csanád-Arad-Torontál vm.)	1., 29.4 2., 35.3 középérték:	0.00366 0.00363 0.00365	3.82.10-4 3.49.10-4 3.64.10-4	0.198 0.181 0.189	0.5	0.6	93.8	4.0
Budapest, Széchenyi fürdő, Szent István forrás	1., 92.2 2., 72.3 3., 75.9 4., 128.4 középérték:	0.0270 0.0265 0.0272 0.0261 0.0267	1.34.10-3 1.39.10-3 1.36.10-3 1.31.10-3 1.35.10-3	0.715 0.722 0.699 0.691 0.706		55.9		
Székesfehérvár, mélyfúrás, felszínről, (Fejér vm.)	1., 43.1 2., 24.7 középérték:	0.0123 0.0117 0.0120	1.4.10-4 1.5.10-4 1.5.10-4	0.0715 0.0792 0.0754		94.5		
Székesfehérvár, Árpád fürdő (Fejér vm.)	1., 27.3 2., 46.7 középérték:	0.0085 0.0084 0.0085	1.4.10-4 1.3.10-4 1.35.10-4	0.0720 0.0682 0.0701		94.5		
Moha, Ágnes forrás (Fejér vm.)	1., 37.7 2., 62.6 középérték:	0.0115* 0.0116* 0.0116*						
Bodajk, (Fejér vm.)	1., 38.3 2., 85.4 középérték:	0.0074* 0.0076* 0.0075*						
Balatonfüred, Elmond-féle kút (Zala vm.)	1., 75.6 2., 67.6 középérték:	0.0134 0.0141 0.0137	3.87.10-4 3.95.10-4 3.91.10-4	0.2007 0.2040 0.2023		76.4		
Mezőkövesd, mélyfúrás (Borsod-Gömör-Kishont vm.)	1., 26.7 2., 24.7 3., 46.7 középérték:	0.00537 0.00508 0.00538 0.00528	1.49.10-4 1.49.10-4 1.49.10-4 1.49.10-4	0.0775 0.0776 0.0776 0.0776		88.2	1.1	10.0

* Hélium és Neon összege.

Ezekből az adatokból kitűnik, hogy a székesfehérvári mélyfúrást kivéve, amelynek gázában 1.5⁰/₀ He-ot találtunk, a vizsgálatnak alávetett összes többi gázok He-tartalma 0.03⁰/₀ alatt van. Ez azzal magyarázható, hogy egyedül a székesfehérvári fúrás mélyül paleozoós kőzetekbe, míg a többi gázminta jóval fiatalabb képződményekből származik. Meg kell jegyeznünk, hogy a székesfehérvári mélyfúrás felső részéről vett CO₂-tartalmú gázhoz csak kis mértékben keveredhetett olyan gáz, amely a mélyből származik; egyrészt azért, mert a mélyből eredő gáz felszállását a nagy vízoszlop-nyomás megnehezíti, másrészt a kút vízhozamának növelése érdekében a felszínhez közel szokásos módon felhasított csövekbe szénsav tartalmú víz áramlik és a felfogott gázminta túlnyomó részét ez a felszínről származó gáz képezte. Az a körülmény, hogy a mélyfúrás felszínéről vett gázminta héliumtartalma 0.012⁰/₀, viszont a székesfehérvári Árpád-fürdő szénavgázában csak 0.008⁰/₀ héliumot találtunk, arra enged következtetni, hogy fúrás mélyéből is kismennyiségű hélium a felszínre jut. Székesfehérvár szomszédságából a mohai Ágnes-forrásból, valamint kissé távolabb, Bodajkról begyűjtött gázminták héliumtartalma fokozatosan csökken. A 820.50 m mélyből vett gáz 1.5⁰/₀ héliumtartalma megegyezik az északamerikai carbonkorú szénhidrogén típusú gázok héliumtartalmával. Magyarország harmadkori és annál fiatalabb kőzeteiből és üledékeiből fakadó gázok héliumtartalma a világ legkülönbözőbb helyeiről vett hasonló korú gázminták héliumtartalmától nem különbözik.

Vizsgálataink megerősítik azt, hogy héliumot csak olyan gázokból várhatunk, amelyek középkorú, vagy annál is régibb képződményekből erednek. A gázok összetétele és hélium tartalmuk között egy általános, mindenesetben érvényben maradó összefüggés nem állapítható meg. Az a körülmény, hogy a székesfehérvári mélyfúrásnak 820.5 m talpállásnál vett gáza 30⁰/₀ methánt tartalmaz, *Chlopin* kiöblítési elméletét erősíti meg, amelynek értelmében az ókori kőzetekben felgyülemlett héliumot a methán vonta volna ki, éppen úgy, amint azt összehasonlíthatatlanul nagyobb mértékben az északamerikai héliumtelepeknél feltételezzük. (*Chlopin*, C. R. Acad. Sci. U. R. S. S. 3, 1934).

A székesfehérvári paleozoikum héliumtartalmának geológiai szempontból való további kutatása indokolt annál is inkább, mert e fontos lelőhelyről a fúrás technikai körülményei miatt csak egyetlen egy minta állott rendelkezésünkre.

Jelen dolgozat a m. kir. Földtani Intézet szinképanalitikai laboratóriumában készült. (Igazgató: dr. Lóczy Lajos egyetemi ny. r. tanár.)

Zusammenfassung des Inhaltes.

Im Auftrage des Direktors der Kgl. Ung. Geol. Inst., Prof. L. v. *Lóczy* jun. wurden mehrere Gasquellen Rumpfungarns auf ihren Heliumgehalt untersucht. Die Untersuchungsergebnisse sind in der beigefügten Tabelle zusammengestellt.

Als Analysen Methode wurde die von *Paneth*, *Gehlen* und *Peters* besonders für Erdgas ausgearbeitete He-Bestimmungs-Methode angewendet. Die Apparatur, welche nur in belanglosen Kleinigkeiten von der *Paneth*'schen abweicht, ist aus der beigefügten Zeichnung ersichtlich. Der Analysengang und spektroskopische Kontrollierung wurde im Text kurz beschrieben.

Der Heliumgehalt der untersuchten Gase bewegt sich, mit einer einzigen Ausnahme, zwischen den Werten 0.00234—0.0267 Vol. %. Das ist im guten Zusammenhang mit den aus den Gasquellen von *Egbell* und *Kissármás* schon bekannten Heliumanalysen: *Egbell* 0.0053%, *Kissármás* 0.0014%.

Die verhältnismässig niedrigen He-Werte aus der ungarischen Tiefebene (Alföld) sprechen dafür, dass die Gase nicht aus älteren Schichten entstammen können. Das ist auch der Fall bei der in den Sauerlingen von Balatonfüred vorkommende Kohlensäure.

Der He-Gehalt dieses Gases bekräftigt auch die von Prof. *Lóczy* jun. verfochtene Annahme, dass die Kohlensäure mit dem jungen Postvulkanismus in Tihany in Verbindung zu bringen sei. Der ziemlich hohe Heliumgehalt des Gases aus der Bohrung von Székesfehérvár (820.5 m) ist wohl dadurch zu erklären, dass dieser aus granitischen Schichten aus dem Carbon durch Methanausspülung entstanden ist.

Literatur.

- ¹ ALLISON F.: Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 613.
- ² BANDAT, HORST: Intern. Z. f. Bohrtechnik usw. 1929, **47**, Nr. 3, S. 17.
- ³ BISHOP, E. R.: Phys. Rev. **2**, 43, S. 38.
- ⁴ BORN, H. J.: Naturwissenschaften, 1936, **24**, 73.
- ⁵ BRUNOWSKY: Ref.: Chem. Zbl. 1937, I, 3814.
- ⁶ BRUNOWSKY: Ref.: Chem. Zbl. 1938, I, 1559.
- ⁷ BURKSER, KOPUSTIN, KONDUGOROW C. R. Moscow (Doklady) 1937, **15**, 193.
- ⁸ CHLOPIN V., HERLING E., JOFFÉ E.: C. R. l'Acad. Sci. U. S. S. R, 1934, III, 125
- ⁹ CHLOPIN V., C. R. de l'Acad. Sci U. S. S. R. 1934, **3**, 373.
- ¹⁰ COTNER V., CRUM H. E., in Geol. Nat. Gas, London, Th. Murby, 1935.
- ¹¹ DAMIANOVITS H. Ref. Chem. Zbl. 1939, II, 3679.
- ¹² DORBIN C. E.: in Geology of Natural Gas, London, Th. Murby, 1935, S. 1053.
- ¹³ EVANS R. D.: Ref.: Chem. Zbl. 1939, I, 616.
- ¹⁴ GLÜCKAUF E., PANETH, F. A.: Proc. Roy. Soc. London, 1938, **165**, 229.
- ¹⁵ GUÉBEN G.: Ann. Soc. Sci Bruxelles, Ser. B. **53**, S. 115.
- ¹⁶ HAHN O.: Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. Berlin, 1932, 2.
- ¹⁷ HOFFMANN K.: Oelpolitik, Berlin, Ring Verlag, 1927, S. 22.
- ¹⁸ JEANS J. A.: „Dynamical Theory of Gases“ 4. Aufl. Cambridge 1925, S. 342.
- ¹⁹ CREJCI—GRAF K.: Petroleum, 1932, **28**, Nr 14, S. 12.
- ²⁰ LIND S. C. Nature, 1931, S. 317, 813.
- ²¹ LIND S. C. and BERDWELL: Journ. Amer. Chem. Soc. pp. 48, 1556, 1575, 2335, (1926).
- ²² MOUREN Ch. et LEPAPE A.: C. r. 1941, **158**, S. 598.
- ²³ MOUREN CH. et LEPAPE A.: Ann. d. Mines, 1914, S. 339.
- ²⁴ PANETH F. A.: Quart. Journ. Roy. Meteorological Soc. **63**, 433, (1937).
- ²⁵ PANETH F. A. and GLÜCKAUF E.: „Nature“ 136, 1935.
- ²⁶ PANETH F. and PETERS K.: Zs. Phys. Ch. A, **1**, 188, 1928.
- ²⁷ PIUTTI A.: Radium **7**, 146, 1910; **8**, 13, 1911.
- ²⁸ RABINOVITSCH E.: in Abegg's Handbuch d. Anorg. Chem.: Die Edelgase, S. 70
- ²⁹ RABINOVITSCH E.: in Abegg's Handbuch d. Anorg. Chem.: Die Edelgase, S. 39.
- ³⁰ RAYLEIGH LORD: Proc. Roy. Soc. London, **156**, A. (1936).
- ³¹ REMY GEMETÉ: Bull. Soc. Chim. France, **4**, 53, 140, 1933.
- ³² RIETZLER W.: Einführung in die Kernphysik, Leipzig, S. 167.
- ³³ ROGERS G. S., U. S. Geol. Survey Prof. Paper 121 (1921), S. 85.
- ³⁴ SHAW EUGEN W.: in Geol. of. Nat. Gas, London, Murby, S. 1016.
- ³⁵ SEIBEL C. W. and KENNEDY H. S.: Min. Yearbook, U. S. Dep. Inter. Bur. of Min. 1934, S. 757.
- ³⁶ STRUTT R. J.: Proc. Roy. Soc. London [A] **81**, 272. 1908; **83**, 96, 298, 1909; **84**, 194, 1910.
- ³⁷ STRUTT R. J.: Proc. Roy. Soc. [A] **80**, 56, 572, 1907.
- ³⁸ URRY W. D.: Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 3242, (1933).
- ³⁹ VENDL A.: Földtani Közlöny, **65**, 1935, S. 64.
- ⁴⁰ VERNADSKY W.: Les problèmes de la Radiogéologie, Paris, Hermann, 1935, S. 39.
- ⁴¹ WAGER R.: Kali, Verwandte Salze und Erdöl, 1938, S. 201.

